CONSTANTIN CALISTRU
CORNELIA LEONTE

TEHNOLOGIA SUBSTANȚELOR ANORGANICE

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI – 1972

Scanned with OKEN Scanner

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

Constantin Calistru
Cornelia Leonte

TEHNOLOGIA SUBSTANȚELOR ANORGANICE

Editura didactică și pedagogică
București – 1972

Scanned with OKEN Scanner

Referenţi ştiinţifici

conf. dr. ing. RAUL MIHAIL
conf. dr. ing. EUGEN PINCOVSCHI } Institutul politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej"

Redactor de carte: ANA GHEORGHIU
Tehnoredactor: VICTORIA IONESCU
Grafician copertă: OVIDIU MAGHERAN

Scanned with OKEN Scanner

Prefață

Știința ingineriei chimice contemporane are o structură complexă. Dintre ramurile acestei științe fac parte, alături de „Tehnologia chimică generală" și „Ingineria proceselor fizice", „Ingineria proceselor chimice" și „Tehnologiile chimice concrete".

În lucrarea Tehnologia substanțelor anorganice *se tratează în prima parte* ingineria proceselor chimice anorganice *și în cea de a doua,* tehnologiile celor mai importante produse chimice anorganice.

Conținutul primei părți a acestui manual este tratat după o sistematizare a proceselor chimice, care a fost elaborată de către autori. De asemenea s-au folosit unele metode proprii pentru prelucrarea materialului destul de vast și variat, existent în literatura de specialitate. Sperăm, că am reușit să prezentăm conținutul cu claritatea necesară unei înțelegeri ușoare dar și de profunzime, stimulînd cititorul pentru a urma calea utilizării și dezvoltării acestei importante ramuri a ingineriei chimice.

Ramura științei ingineriei chimice intitulată Tehnologii concrete *aplicată în domeniul industriei chimice anorganice, constituie cea de a doua parte a acestui manual. Conținutul acestei ramuri s-a elaborat prin dezvoltarea și extinderea metodelor de sistematizare și prelucrare menționate. Aceaste metode constau în cercetarea și rezolvarea următoarelor probleme: structura procesului, ecuațiile de bilanț, ecuațiile echilibrului termodinamic, modelarea macrocinetică și modelarea matematică, analiza procesului în vederea optimizării și reglării automate. În acest mod, spre deosebire de calea folosită obișnuit pentru tratarea unei tehnologii, se reușește să se elimine practic complet materialul descriptiv. Tehnologia unui produs chimic devine o ramură*

Scanned with OKEN Scanner

științifică de sine stătătoare a ingineriei chimice contemporane.

Materialul cuprins în această lucrare este rezultatul sintezei unui material extrem de vast. Pentru o astfel de sinteză a fost nevoie să se recurgă la numeroase domenii științifice și în special la matematică, fizică, chimie, științe inginerești nechimice și chimice.

Considerăm că manualul poate fi mult îmbunătățit pentru o nouă ediție și, continuîndu-ne eforturile în această direcție, rămînem recunoscători tuturor cititorilor care ne vor trimite aprecieri critice.

Autorii

Scanned with OKEN Scanner

Cuprins

Prefață 3
Notații 11
Indici 15

Partea I.

INGINERIA PROCESELOR CHIMICE ANORGANICE

Capitolul 1

Introducere

1.1. *Industria și ingineria chimică contemporană* 19
1.1.1. Caracteristicile industriei chimice contemporane . . 19
1.1.2. Structura științei de inginerie chimică 21
1.1.3. Conținutul cursului „Ingineria proceselor chimice anorganice" 22
1.2. *Noțiuni fundamentale în ingineria proceselor chimice anorganice* 24
1.2.1. Proces tehnologic 24
1.2.2. Masă de reacție. Structura masei de reacție 24
1.2.3. Vîrsta. Timp de staționare 26
1.2.4. Distribuția timpului de staționare 29
1.2.5. Proces chimic industrial . 39
1.3. *Sistematizarea proceselor chimice industriale* 40
1.3.1. Procesele macroscopice elementare 40
1.3.2. Tipurile principale ale proceselor chimice din industria chimică anorganică . . . 42
1.3.3. Descrierea cantitativă generală a procesului chimic . . 44

Capitolul 2

Procesul chimic industrial tip amestecare moleculară-reacție chimică

2.1. *Structura procesului* 46
2.2. *Stoichiometria industrială a procesului* 47
2.2.1. Definirea stoichiometrică a masei de reacție 47
2.2.2. Compoziția chimică a masei de reacție în cazul definirii printr-o singură ecuație stoichiometrică independentă . 48
2.2.3. Compoziția chimică a masei de reacție în cazul definirii prin mai multe ecuații stoichiometrice independente . 55
2.2.4. Bilanțul real și teoretic de materiale 58
2.2.5. Metoda stabilirii numărului de reacții independente . 60
2.2.6. Bilanțul termic 61
2.2.7. Bilanțul de energie 62
2.3. *Cercetarea termodinamică a procesului* 64
2.3.1. Corelarea proprietăților masei de reacție 64
2.3.2. Ecuația echilibrului termodinamic 73

Scanned with OKEN Scanner

2.4. *Macrocinetica procesului* 75
2.4.1. Descrierea matematică a procesului 75
2.4.2. Modelarea macrocinetică. . 78
2.4.3. Descrierea matematică bazată pe modelele macrocinetice 80

2.5. *Analiza procesului* 107
2.5.1. Probleme generale 107
2.5.2. Stabilirea modelului macrocinetic și a metodei de descriere matematică 108
2.5.3. Relațiile dintre debit, capacitate de producție și gradul de transformare 108
2.5.4. Tipurile de reactoare și alegerea reactorului optim . . 110
2.5.5. Compoziția optimă 113
2.5.6. Temperatura optimă . . 118
2.5.7. Comportarea dinamică a reactorului 121

Capitolul 3

Procesul chimic industrial tip amestecare moleculară-reacție chimică-formare și creștere de germeni

3.1. *Structura procesului* 126
3.2. *Stoichiometria procesului*. 127
3.3. *Caracteristicile fazei noi* 131
3.4. *Cercetarea echilibrului termodinamic* 131
3.4.1. Probleme generale 131
3.4.2. Echilibrul procesului de formare a germenilor 132
3.4.3. Echilibrul fazelor 135

3.5. *Macrocinetica procesului* 179
3.5.1. Descrierea matematică generală a procesului . . . 179
3.5.2. Modelarea macrocinetică. . 180
3.5.3. Descrierea matematică a procesului 185

3.6. *Analiza procesului* 190
3.6.1. Stabilirea etapelor, modelelor macrocinetice și a metodei de descriere matematică 190
3.6.2. Tipuri de reactoare . . . 190
3.6.3. Mărimea macroparticulelor finale 191
3.6.4. Regimul termic 192
3.6.5. Compoziția inițială 192

Capitolul 4

Procesul chimic industrial tip dizolvare-reacție

4.1. *Structura procesului* 194
4.2. *Stoichiometria procesului* 195
4.3. *Caracterizarea fazelor reactant și a masei de reacție la un moment oarecare* 199

4.4. *Cercetarea termodinamică* 200
4.4.1. Proprietăți 200
4.4.2. Echilibrul termodinamic al procesului 201

4.5. *Macrocinetica procesului* 205
4.5.1. Descrierea matematică a procesului 205
4.5.2. Modelarea macrocinetică. . 206
4.5.3. Descrierea matematică pe baza modelelor macrocinetitice 212

4.6. *Analiza procesului* 218

Capitolul 5

Procesul chimic industrial tip dizolvare-reacție-formare și creștere de germeni

5.1. *Structura procesului* 221
5.2. *Stoichiometria procesului* 222
5.3. *Caracterizarea fazelor reactant, a masei de reacție și a fazelor finale* 225
5.4. *Cercetarea termodinamică* 226
5.5. *Macrocinetica procesului* 226
5.5.1. Modelarea macrocinetică . 226
5.5.2. Descrierea matematică prin intermediul modelelor macrocinetice 228

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 6

Procesul chimic tip adsorbție-reacție-desorbție

6.1. *Structura procesului* 230

6.2. *Relațiile stoichiometrice și de echilibru* 231

6.3. *Caracterizarea catalizatorului* . . . 232

6.4. *Macrocinetica procesului*. 235

6.4.1. Descrierea matematică generală 235

6.4.2. Modelarea macrocinetică. . 235

6.4.3. Descrierea matematică prin intermediul modelelor macrocinetice 243

6.5. *Analiza procesului* 250

6.5.1. Cercetarea experimentală pentru stabilirea condițiilor necesare pentru desfășurarea procesului după un anumit mecanism macrocinetic 250

6.5.2. Productivitatea reactorului și gradul de transformare final. 252

6.5.3. Structura optimă a granulei poroase și a stratului de catalizator 252

6.5.4. Compoziția inițială optimă 253

6.5.5. Succesiunea temperaturilor optime 253

6.5.6. Stabilirea regimului procesului 257

Capitolul 7

Procesul chimic tip adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni

7.1. *Structura procesului tip* 259

7.2. *Stoichiometria procesului*. 261

7.3. *Caracterizarea solidului* 264

7.4. *Cercetarea termodinamică* 266

7.4.1. Proprietățile fazei reactant solide 266

7.4.2. Stabilitatea solidului . . . 266

7.4.3. Echilibrul termodinamic al procesului propriu-zis . . 272

7.5. *Modelarea macrocinetică* 272

7.5.1. Probleme generale 272

7.5.2. Reprezentarea modelelor macrocinetice. 273

7.6. *Descrierea matematică a procesului* 274

7.6.1. Metode pentru descrierea matematică 274

7.6.2. Descrierea matematică după modelul macrocinetic transformare de masă 274

7.6.3. Descrierea matematică după modelul macrocinetic transfer prin faza fluidă. . . . 279

7.6.4. Descrierea matematică la desfășurarea procesului după modelul macrocinetic transfer prin crustă 282

7.6.5. Descrierea procesului în cazul cînd solidul are o formă geometrică diferită de granula sferică 284

7.6.6. Aspecte specifice ale proceselor de electrod 287

7.7. *Analiza procesului* 289

7.7.1. Cercetări experimentale pentru stabilirea modelului macrocinetic și a metodei de descriere matematică. 289

7.7.2. Regimul termic. 290

7.7.3. Granulația optimă 291

7.7.4. Compoziția masei de reacție inițiale 291

7.7.5. Compoziția masei de reacție finale 292

Capitolul 8

Procesul chimic tip adsorbție-reacție-dizolvare

8.1. *Aspecte generale ale procesului* . . 293

Scanned with OKEN Scanner

Partea a II-a
TEHNOLOGII CONCRETE

Capitolul 1

Tehnologia acidului sulfuric

1.1. *Introducere* 297
1.1.1. Proprietăţi, întrebuinţări. Dinamica producţiei de acid sulfuric 297
1.1.2. Materia primă 300
1.1.3. Metode generale de fabricaţie 304
1.1.4. Materiale de construcţie şi protecţia anticorosivă . . 308
1.1.5. Probleme referitoare la protecţia muncii în industria acidului sulfuric. 309

1.2. *Oxidarea catalitică a bioxidului de sulf* 310
1.2.1. Structura procesului . . . 310
1.2.2. Stoichiometria şi echilibrul procesului 310
1.2.3. Modelarea procesului . . . 315
1.2.4. Catalizatorii folosiţi în procesul oxidării catalitice a bioxidului de sulf. 328
1.2.5. Analiza procesului 334
1.2.6. Schema de bază a procesului tehnologic de obţinere a acidului sulfuric prin metoda de contact 355

1.3. *Obţinerea gazelor sulfuroase* . . . 356
1.3.1. Probleme generale 356
1.3.2. Compoziţia şi proprietăţile piritei 357
1.3.3. Procesul oxidării sulfului din pirită cu obţinerea bioxidului de sulf 358

1.4. *Purificarea şi uscarea gazelor sulfuroase* 384
1.4.1. Necesitatea şi metodele de purificare a gazelor sulfuroase 384
1 4.2. Purificarea uscată 386
1.4.3. Purificarea cu şi fără formare de ceaţă 387
1.4.4. Scheme tehnologice pentru purificarea cu şi fără formare de ceaţă 398
1.4.5. Uscarea gazelor sulfuroase 403

1.5. *Separarea trioxidului de sulf din faza gazoasă* 408
1.5.1. Metode de separare . . . 408
1.5.2. Separarea trioxidului de sulf prin absorbţie 409
1.5.3. Separarea trioxidului de sulf prin condensare 413
1.5.4. Analiza proceselor de separare a trioxidului de sulf din gazele de contact 416

1.6. *Linii tehnologice moderne* 418
1.6.1. Probleme generale 418
1.6.2. Linii tehnologice pentru obţinerea acidului sulfuric din sulf 418
1.6.3. Linii tehnologice pentru obţinerea acidului sulfuric din minereuri sulfuroase . . . 419

Capitolul 2

Tehnologia clorului şi a compuşilor săi anorganici

2.1. *Introducere*. 424
2.1.1. Produse finite, proprietăţi, întrebuinţări, dinamica producţiei 424
2.1.2. Materia primă 426
2.1.3. Metode generale de fabricare a clorului 429

2.2. *Tehnologia clorului şi a sodei caustice electrolitice* 431
2.2.1. Procesul de electroliză a soluţiilor de clorură de sodiu 431
2.2.2. Procesul de descompunere a amalgamului de sodiu . . 445
2.2.3. Procesul de electroliză a soluţiilor apoase de clorură de sodiu cu catod solid . . . 458

Scanned with OKEN Scanner

2.2.4. Electroliza soluției apoase de clorură de sodiu cu catod de mercur 463

Capitolul 3

Tehnologia sodei

3.1. *Introducere* 471
3.1.1. Produse finite, proprietăți, întrebuințări 471
3.1.2. Materii prime 473
3.1.3. Metode generale de fabricare a sodei 474

3.2. *Procesul de carbonatare a saramurii amoniacale* 476
3.2.1. Structura procesului . . . 476
3.2.2. Stoichiometria procesului . 479
3.2.3. Echilibrul procesului de carbonatare 485
3.2.4. Cinetica procesului de carbonatare 494
3.2.5. Analiza procesului de carbonatare 498
3.2.6. Schema procesului tehnologic de obținere a sodei amoniacale 507

3.3. *Obținerea gazelor cu bioxid de carbon* 509
3.3.1. Materia primă și procedee de obținere 509
3.3.2. Procesul descompunerii termice a pietrei de var . . 510
3.3.3. Procesul descompunerii termice a bicarbonatului de sodiu 520

3.4. *Purificarea saramurii* 525
3.4.1. Necesitatea purificării și metodele folosite 525
3.4.2. Procesul chimic specific purificării saramurii 525
3.4.3. Procesul tehnologic de purificare a saramurii 527

3.5. *Obținerea saramurii amoniacale* . 528
3.5.1. Gazele din care se recuperează amoniacul 528
3.5.2. Procesul de absorbție a amoniacului din gazele de la regenerarea soluției mame . 529
3.5.3. Schema procesului tehnologic de obținere a saramurii amoniacale 533

3.6. *Regenerarea amoniacului* 535
3.6.1. Posibilitățile de valorificare a soluției mame 535
3.6.2. Regenerarea amoniacului cu formarea clorurii de calciu 536

3.7. *Obținerea sodei dense* 544

3.8. *Protecția muncii în fabricile de sodă calcinată* 545

Capitolul 4

Tehnologia hidroxidului și bicarbonatului de sodiu

4.1. *Tehnologia hidroxidului de sodiu obținut prin caustificare* 547
4.1.1. Introducere 547
4.1.2. Metode pentru obținerea hidroxidului de sodiu pe cale chimică 547
4.1.3. Structura procesului obținerii hidroxidului de sodiu prin caustificare. 548
4.1.4. Echilibrul în procesul de caustificare 549
4.1.5. Cinetica procesului de caustificare 555
4.1.6. Reactoare pentru caustificare 559
4.1.7. Schema procesului tehnologic de obținere a hidroxidului de sodiu prin caustificare 561

4.2. *Tehnologia bicarbonatului de sodiu pur* 564
4.2.1. Caracteristici, întrebuințări, metode de fabricație . . . 564
4.2.2. Structura procesului de carbonatare și a celui de decarbonatare 564

4.2.3. Echilibrul procesului . . 566
4.2.4. Descompunerea bicarbonatului de sodiu pur la scară industrială 567
4.2.5. Instalaţia pentru obţinerea bicarbonatului de sodiu pur 568

Capitolul 5

Tehnologia sărurilor anorganice

5.1. *Introducere*. 571

5.2. *Tehnologia compuşilor de sulf* . . 572
5.2.1. Tehnologia sulfurii de sodiu 572
5.2.2. Tehnologia sulfitului, bisulfitului şi pirosulfitului de sodiu 580
5.2.3. Tehnologia tiosulfatului de sodiu 587
5.2.4. Tehnologia hidrosulfitului de sodiu 590
5.2.5. Tehnologia sulfatului de sodiu 592
5.2.6. Tehnologia sulfatului de cupru 594
5.2.7. Tehnologia sulfatului de magneziu 599
5.2.8. Tehnologia sulfatului de zinc 601
5.2.9. Tehnologia sulfatului feros 603
5.2.10. Tehnologia sulfatului de aluminiu 604

5.3. *Tehnologia cromatului şi bicromatului de sodiu* 609
5.3.1. Probleme generale 609
5.3.2. Obţinerea bicromatului de sodiu prin dezagregarea minereului la temperatură înaltă 610
5.3.3. Obţinerea bicromatului prin dezagregarea minereului la temperatură joasă 617

5.4. *Tehnologia pigmenţilor anorganici* 618
5.4.1. Probleme generale 618
5.4.2. Tehnologii concrete din domeniul pigmenţilor 620

Scanned with OKEN Scanner

Notaţii

a — activitate
A — constantă care apare în diferite locuri în text ; component al masei de reacţie
A_i — reactant
A_i' — produs de reacţie
A_i'' — inert
b — grosimea diafragmei, m (ec. II. 2.75.)
B — constantă, apare în diferite locuri în text
AM, BM etc. — simbol pentru săruri nevolatile
C_{A_i} — concentraţia molară a componentului A_i, mol/m³ (mol/l) ;
$\bar{C}_{A_i}$ — concentraţia de masă a componentului A_i, kg/m³ (kg/l) ;
c_p — căldura specifică, J/kg.grd
Δc_p — diferenţa căldurilor specifice în reacţie, J/kg. grd.
ch — cosinus hiperbolic
curba C — răspunsul adimensional al trasorului la un impuls de intrare idealizat
C — simbol pentru procesul de consum de căldură
d — diametru, m.
d_m — diametru mediu, m.
d_A sau d_n — fracţii sau diviziuni normale
D — coeficient de difuzie, m²/s ; simbol pentru procesul de degajare de căldură
D, D_L, D_R — coeficient de dispersie, coeficient de dispersie longitudinal şi radial
D_K — coeficient de difuzie Knudsen (ec. I. 6.46.)
e — potenţial, V
e_B — potenţial la borne, V
e_A — potenţial anodic, V
e_C — potenţial catodic, V
$e_{A^-/A}$ — potenţialul electrodului A, V
E — energia de activare
E — densitatea funcţiei de distribuţie a timpului de staţionare.
f — coeficient de frecare
f_A° — fugacitatea componentului A în stare pură, N/m²
f_i — frecvenţa evenimentului i
F — numărul lui Faraday (1 F = 96 500 coulombi)
curba F — răspunsul adimensional al trasorului pentru o introducere în treaptă
g — acceleraţia gravitaţională, m/s²
G — entalpia liberă, J/kg

h — înălţime, m

H — entalpia, J/kg

$(\Delta H)_{A_i}$; $(\Delta H)_{m.\,de\,r.}$ — variaţia entalpiei datorită modificării componentului A_i, variaţia entalpiei masei de reacţie J/mol (J/kg)

$\Delta_R H^o_T$ — efectul termic standard al reacţiei la temperatura T, J/mol

$\Delta \bar{R} H^o_T$ — efectul termic standard mediu, J/mol

i — densitate de curent electric, A/m²

Curba I — densitatea funcţiei de distribuţie a vîrstei în interiorul reactorului

I — intensitatea curentului electric, A

j — număr de reactoare

k_s — constanta vitezei procesului de transformare pe unitatea de suprafaţă.

k^* — constanta efectivă a vitezei procesului de transformare (v. ecuaţia I. 6.47.)

k_T — coeficient de transfer de masă sau coeficient de transfer de căldură

$k_{T_{A_i}}$, $k_{T_{A_i\square_m}}$ — coeficient de transfer al componentului A_i, coeficient de transfer al componentului A_i prin faza m.

K — constanta vitezei de reacţie, unitatea de măsură conform cineticii

K_a, K_f, K_p, K_c, K_x — constante de echilibru ale reacţiei care corespund exprimării compoziţiei prin intermediul activităţilor, fugacităţilor, presiunilor parţiale, concentraţiei volumetrice, fracţiilor molare.

K_{A_i} — constanta de echilibru a procesului de adsorbţie (ec. I. 6.8.)

K_{ad}, K_{des} — constanta vitezei de adsorbţie, desorbţie (ec. I. 6.7.)

l, l' — ordin parţial de reacţie

L — lungime, m

m_i — masa granulelor pe sita i, kg

m_T — masa totală, kg

m_{A_i} — masa componentului A_i, kg

$m_{\square_m}$ — masa fazei m

m_τ — debit gravimetric, kg/s

m, m' — ordin parţial de reacţie

M_{A_i} — masa molară a substanţei A_i, kg

n_{A_i} — numărul de moli ai componentului A_i

$n_{A_i\square_m}$ — numărul de moli ai componentului A_i din faza m

$n_{\square_m}$ — numărul total de moli ai componenţilor care alcătuiesc faza m

n_T — numărul total de moli

n^A_τ — debitul molar al componentului A, mol/s

n, n' — ordin parţial de reacţie

N_i, N_T — numărul de cazuri favorabile, numărul total de cazuri

N_p, n_p — numărul total de pori dintr-un strat de catalizator şi numărul de pori dintr-o granulă

N_p — numărul de particule (v. ec. I.3.30.)

N_T — numărul de transport

q $\bar{q}$ — viteza procesului de transfer, cantitatea transferată /m³.s şi cantitate transferată/m² · s

— $q_{A_i[]_m}$ — viteza procesului de transfer a reactantului A_i prin faza m, moli/m³ · s

Q_x, $\bar{Q}_x$ — căldura integrală şi diferenţială de dizolvare, J/mol. soluţie

$Q_{x\ gaz}$, $\bar{Q}_{x\ gaz}$ — căldura integrală şi diferenţială de dizolvare, J/mol. component gazos

p_i — probabilitatea evenimentului i

p_{A_i} — presiunea parţială a componentului A_i, N/m²

— r_{A_i}, — $\bar{r}_{A_i}$ — viteza procesului elementar de transformare, moli A_i consumaţi/m³ · s, moli A_i consumaţi/m² · s

$r_{A_i}^{ads}$, $r_{A_i}^{des}$ — viteza proceselor elementare de transformare a căror ecuaţii cinetice sînt bazate pe cinetica Langmuir, mol/m³ · s

— r — viteza globală a proceselor de transformare şi transfer din masa de reacţie

r — raza unei macroparticule la un moment oarecare, m

r_{am} — simbol pentru viteza globală a tuturor proceselor al căror rezultat este amestecarea moleculară a reactanţilor în volum

r_{ch} — simbol pentru viteza reacţiei chimice

R — constanta gazelor perfecte

R — grad de carbonatare (v. ecuaţia II. 3.20; raza unei macroparticule în momentul iniţial)

Δ_{R_i} — interval în raza granulelor cuprins între raza R_i şi R_{i+1}, m

P — presiune, N/m²

ΔP — cădere de presiune, N/m²

P_S — produs de solubilitate

S — entropie, J/kg

S — suprafaţă, m²

S_a, S_a^p — suprasaturaţia absolută, moli/m³, N/m³

S_r — suprasaturaţia relativă

S_{cr} — suprasaturaţia critică mol/m³ (%)

S_i, s_i — suprafaţa internă a catalizatorului dintr-un strat, suprafaţa internă a unui por. m² (v. ecuaţia I.6.4.)

th — tangentă hiperbolică

T — temperatura, °K

T_{A_i}, T_{A_i}' — simbol pentru transferul reactantului A_i, respectiv a produsului de reacţie A_i'

$T_{A_i\ por}$ — simbol pentru transferul componentului A_i prin pori

$T_{C\ g}$, $T_{C\ por}$ — simbol pentru transferul de căldură prin gaz şi prin pori

$T_{A_i\ cr}$ — simbol pentru transferul reactantului A_i prin crustă

v_{A_i} — fracţia de volum a componentului A_i

v_g — volumul unei granule, m³

V — volumul, m³

V_{A_i} — volumul parţial al componentului A_i, m³

V_R — volumul reactorului

V_τ, V_τ^0, V_τ^f — debitul volumetric al masei de reacţie monofazice, la un moment dat, la intrare şi la ieşire din reactor, m³/s.

V_M — volum molar, m³/mol

w_v — viteză volumetrică, s^{-1}

w — viteză liniară de curgere, m/s

w_f — viteză de deplasare a flăcării m/s

w_3 — viteză de formare a germenilor tridimensionali

w_2 — viteză de creştere sau de formare a germenului bidimensional

ε — simbol pentru proprietate

x_{A_i} — fracţia molară a componentului A_i

$\dot{x}_{A_i}$, $\dot{\bar{x}}_{A_i}$ — raport molar al componentului A_i, n_{A_i}/n_{A_k} şi raport de masă, m_{A_i}/m_{A_k}

$x_{A_i\square_m}$ — fracţia molară a componentului A_i în faza m

$\bar{x}_{A_i}$ — fracţia de masă a componentului A_i

$x_{\square_m}$ — fracţia molară a fazei m

$\dot{x}_{\square_m}$ — raport molar al fazei m

$\dot{\bar{x}}_{\square_m}$ — raport de masă al fazei m

α, $\overline{\alpha}$ — mărimi definite în ecuaţiile (I.2.7.) coeficient de disociaţie electrolitică

α — coeficient termic, coeficient în ecuaţia (I.6.12.)

α_1, α_2 — constante în ecuaţia (I.6.20)

γ — masă volumetrică, kg/m³

δ — grosime, m

ε — fracţia de goluri

ε_p, ε_{ST} — fracţia de goluri într-o granulă poroasă, fracţia de goluri într-un strat fix, strat fluidizat etc.

ζ — grad de avansare al reacţiei

η_{A_k} — gradul de transformare al componentului A_k

$\eta_{\square_n}$ — gradul de transformare al fazei n

η_A — randamentul de curent al substanţei A

λ_T — conductivitate termică, w/m·grd.

μ — media distribuţiei definită în ecuaţia (I.2.16); viscozitate, Ns/m²

ν_A — coeficient stoichiometric

ζ — coeficient de utilizare a suprafeţei interne (v. ecuaţia I.6.24)

θ — timp adimensional definit în ecuaţia (I.1.30)

θ_A — gradul de umplere a suprafeţei

θ_f — mărime definită în ecuaţia (I.6.7.)

π — capacitatea de producţie (kg/h)

ρ — densitate, kg/m³

ρ^* — mărime definită în ecuaţia (I.7.54)

$\overline{\rho}_{A_i}$ — mărime definită prin raportul m_{A_i}/M_{A_i}

σ^2 — variaţia unei funcţii de distribuţie definită în ecuaţia I.2.19

σ — tensiunea superficială, N/m

τ — timpul spaţial V_R/V_τ^0, s

τ_{ch}, $\overline{\tau}_{ch}$ — vîrsta unei particule chimice la un moment oarecare şi vîrsta medie, s

Scanned with OKEN Scanner

τ_p, $\bar{\tau}_p$ — vîrsta la un moment oarecare şi vîrsta medie a punctului macroscopic, s
$\tau_{e.s.}$, $\bar{\tau}_{e.s.}$ — vîrsta la un moment oarecare şi vîrsta medie a elementului structural, s
τ_s — timpul de staţionare al masei de reacţie V_R/Vf_τ, s
$\tau_{[]_m}$ — timpul de staţionare al fazei m, s
τ_0 — timpul de consum al granulei, s
Φ — fracţia totală a produsului dorit, definită în ec. I.2.130
ψ — coeficientul lui Thiele definit prin ecuaţia (I.6.23)
ψ_H — supratensiunea hidrogenului, v
φ — fracţia instantanee a produsului dorit, definită în ecuaţia (I.2.129); coeficientul coturilor

Indici

a.i. — amestecare ideală
am — amestecare moleculară
c — cocs
ch — reacţie chimică
cr — crustă
d.i. — deplasare ideală
e — mărime de echilibru
f — simbol pentru proprietatea de formare
f.c.g. — formare şi creştere de germeni
g — granulă, gaz, germen
o, f — condiţia iniţială (la intrare) şi finală (la ieşire)
p — particulă, piatră de var
R — reactor
s — mărime raportată la suprafaţă
ST — strat
T — total
[] — faza
— — mărimi medii
tr — trasor
o — starea de substanţă pură (I.7.6., 1.7.7.)

Scanned with OKEN Scanner

Partea I

INGINERIA PROCESELOR CHIMICE ANORGANICE

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 1

INTRODUCERE

1.1. INDUSTRIA ŞI INGINERIA CHIMICA CONTEMPORANA

1.1.1. Caracteristicile industriei chimice contemporane

Industria chimică contemporană se caracterizează printr-o puternică dezvoltare care se manifestă prin creşterea continuă a cantităţilor şi sortimentelor de produse chimice, prin nivelul tehnic ridicat al realizării instalaţiilor şi prin sporirea exigenţei faţă de calitatea şi preţul produselor chimice. Se apreciază că numărul de substanţe produse de industria chimică mondială depăşeşte 30 000, ceea ce explică enorma diversitate a metodelor de producţie, a procedeelor şi a utilajelor existente. Creşterea cantităţilor de produse este bine ilustrată de dezvoltarea producţiei de îngrăşăminte, care de la 2 mil.t/an substanţă activă la începutul secolului nostru a ajuns, în 1967/68, la utilizarea a 56 mil.t/an şi, conform prevederilor statistice, va creşte în 1980 la 130-170 mil.t/an substanţă activă.

Ritmul ridicat de dezvoltare a industriei chimice se explică prin faptul că aceasta este una din ramurile industriale cu cea mai mare rentabilitate, fiind un factor esenţial al progresului tehnic. Impetuoasa dezvoltare actuală a industriei chimice este de altfel favorizată de avîntul economic general propriu epocii noastre, de creşterea cererii mondiale de produse chimice, cît şi de dezvoltarea accelerată a comerţului exterior internaţional de produse chimice.

Dezvoltarea volumului producţiei chimice, în special, necesită o abordare calitativ nouă a problemelor specifice, de aceea o altă caracteristică principală a industriei chimice actuale constă în faptul că este concepută pe baze ştiinţifice, îndepărtîndu-se fundamental de empirism şi tradiţia meşteşugărească.

În ţara noastră, în cadrul programului general de dezvoltare a industriei s-a atribuit un rol deosebit de important industriei chimice. Programul prevăzut pentru perioada 1971-1975 stabileşte principalele direcţii de dezvoltare a industriei chimice, indicii cantitativi de creştere şi subliniază orientarea spre modernizare şi valorificare superioară a resurselor naţionale.

În cadrul industriei chimice un loc important ocupă industria chimică anorganică, ea furnizează materii prime pentru alte ramuri industriale

și produse de consum. În condițiile actuale nu se poate practic concepe dezvoltarea industriei chimice fără a se asigura existența și creșterea continuă a industriei chimice anorganice. Spre deosebire de celelalte ramuri ale industriei chimice, industria anorganică este caracterizată printr-un număr comparativ mai mic de sortimente, însă în același timp prin capacități de producție foarte mari a liniilor tehnologice. În ultimii 10-15 ani capacitatea optimă a unor linii tehnologice s-a mărit de 5 pînă la 10 ori. S-a ajuns astfel la situația că într-o singură linie se obțin 1300 t amoniac/zi, 2 500 t acid sulfuric/zi și 1 000 t P_2O_5/zi sub forma acidului fosforic; se vorbește de gigantism ca trăsătură specifică industriei chimice anorganice. Evident, construcția acestor instalații, cu capacități de producție uriașe, este impusă de creșterea corespunzătoare a eficienței economice, deoarece la creșterea capacității de producție scade prețul de cost.

Capacitățile mari de producție impun însă anumite condiții de conducere a proceselor, dintre care cele mai importante sînt necesitatea operării în condiții optime și ritmicitatea riguroasă a funcționării instalațiilor. Aceste cerințe de principiu imprimă caracteristici particulare marilor instalații moderne și anume: utilaj complex, concepții numeroase și variate referitoare la reactoarele chimice, la dispozitivele de dispersare a fazelor reactant, metode variate și eficiente pentru separarea produselor intermediare și finale, pentru schimbul și recuperarea de căldură, sisteme perfecționate pentru transportul solidelor, lichidelor și gazelor în interiorul instalației, folosirea economică și eficientă a aparatelor de măsură și control. Este necesar să se acorde o atenție deosebită problemei utilizării multilaterale maximale a materiilor prime și a energiei, folosirii deșeurilor de fabricație și, în acest sens, cooperării și integrării diferitelor unități și instalații. A devenit, de asemenea, indispensabilă evitarea poluării aerului și apei.

Problema capacităților optime, optimizarea proceselor chimice și fizice din liniile tehnologice gigant, automatizarea la scară mare a conducerii acestor linii capătă, în aceste condiții, o actualitate deosebită, deoarece de acestea depinde progresul tehnic al ramurii, indicatorii tehnico-economici și în ultimă instanță rentabilitatea.

Caracteristicile industriei chimice anorganice menționate impun anumite sarcini inginerului chimist specializat în tehnologia substanțelor anorganice și, ca urmare, o anumită pregătire. Cunoașterea aprofundată a proceselor chimice și fizice industriale, stabilirea mecanismului acestora și a metodelor de descriere matematică, analiza proceselor în vederea optimizării și reglării reprezintă conținutul esențial al acestor sarcini. Rezolvarea acestor probleme cere, de asemenea, cunoașterea metodelor de cercetare științifică specifice ingineriei chimice.

Aspectul esențial în ingineria chimică modernă este, prin urmare, abordarea cantitativă a proceselor complexe pe baza principiilor de optimizare și folosirea mașinilor de calcul pentru obținerea soluțiilor numerice; inginerul contemporan a devenit astfel om de știință.

Scanned with OKEN Scanner

1.1.2. Structura științei de inginerie chimică

Concepția actuală, modernă, asupra formației inginerului chimist poate fi real înțeleasă numai dacă se ține seama de existența unei științe de inginerie chimică, de sine stătătoare și care are astăzi o structură complexă și destul de bine precizată. Această știință s-a dezvoltat în țara noastră sub numele de tehnologie chimică.

Termenul general de tehnologie a fost introdus încă în anul 1772. Acest termen provine din cuvintele grecești „technos" — meșteșug — și „logos" — știință — și însemna știința despre meșteșuguri. Apariția tehnologiei chimice, la început ca o știință nestructurată, a constituit începutul formării unui specialist propriu industriei chimice. Tehnologia chimică s-a dezvoltat multă vreme ca o știință tehnică descriptivă și empirică. Dezvoltarea continuă și rapidă a industriei chimice în epoca contemporană, a determinat importante modificări în structura tehnologiei chimice, ramură a științelor tehnice specifică acestei industrii. Aceste modificări au dus, în esență, la împărțirea tehnologiei chimice contemporane în diferite discipline științifice distincte și la înlăturarea, mereu mai accentuată, a caracterului ei empiric și descriptiv.

Prima ramură a tehnologiei chimice, care se dezvoltă și se desprinde ca ramură de sine stătătoare, este cunoscută, în genere, sub numele de „operații unitare". Prin aceasta, tehnologia chimică capătă o structură și sub numele de „știința tehnologiei chimice" sau „știința ingineriei chimice" cuprinde ramurile: tehnologie chimică generală și operații unitare.

Tehnologia chimică generală a păstrat mai accentuat, spre deosebire de operațiile unitare, caracterul descriptiv și empiric. Din această cauză ramura „operații unitare", în care începe să predomine caracterul teoretic a început să fie privită izolat, ca știință tehnică complet separată de tehnologia chimică. Pe această bază s-a considerat, că aceasta este știința tehnică care determină calificarea de inginer chimist. Multă vreme operațiile unitare au fost socotite ca fiind singura știință inginerească specifică formării inginerului chimist. De multe ori, această ramură a fost identificată cu știința ingineriei chimice. În multe țări s-a eliminat chiar tehnologia chimică generală din procesul formării inginerului chimist, iar în industrie acesta caută să rezolve probleme de inginerie mecanică și de procese fizice, considerînd că acestea sînt problemele de care trebuie și de care poate să se ocupe. În asemenea condiții, industria chimică trebuia să recurgă pe scară largă la chimist. În același timp, procesele chimice industriale neputînd fi conduse științific, se recurgea la empirism: proiectare empirică, exploatarea empirică etc.

Industria chimică în plină dezvoltare a impus însă cunoașterea și a proceselor chimice. A apărut și se dezvoltă o nouă ramură a tehnologiei chimice, a științei ingineriei chimice. Această ramură are ca obiect studiul procesului chimic industrial; existența acestei ramuri este astăzi unanim recunoscută. Numele acesteia este de „ingineria reacției chimice", de

„tehnica reacţiei chimice", de „analiza reactorilor chimici", de „analiza proceselor din reactorii chimici", etc. În acest manual s-a adoptat, ca fiind mai adecvat, numele de „ingineria proceselor chimice".

Această nouă ramură a determinat şi determină încă modificări în conţinutul ramurilor mai vechi — tehnologie chimică generală şi operaţii unitare, precum şi în structura tehnologiei chimice. Caracterul abstract capătă un rol mai important în cadrul tehnologiei chimice generale, iar „operaţiile unitare" s-au transformat în „ingineria proceselor fizice". Modificările în structura tehnologiei chimice s-au concretizat în apariţia unei şi mai recente ramuri a ştiinţei ingineriei chimice. Aceasta din urmă are ca obiect sinteza datelor furnizate de celelalte ramuri ale ştiinţei ingineriei chimice — tehnologie chimică generală, ingineria proceselor fizice şi ingineria proceselor chimice, precum şi cele furnizate de teoria reglării automate, obţinerea de date noi şi concretizarea acestora la nivelul unei anumite ramuri a industriei chimice. Nu există încă un punct de vedere unitar nici asupra existenţei şi nici asupra numelui acestei ramuri a ştiinţei ingineriei chimice. În acest manual se foloseşte numele de „tehnologia chimică concretă". Aceasta se concretizează ca „tehnologia amoniacului", „tehnologia oţelului", „tehnologia sticlei", „tehnologia celulozei", etc. Această nouă ramură a ştiinţei ingineriei chimice urmăreşte, în principal, să găsească şi să dezvolte metodele de legătură dintre teorie şi producţie, căile de introducere a ştiinţei ingineriei chimice în producţia chimică. Revoluţia tehnico-ştiinţifică contemporană a marcat rolul important şi eficienţa unei astfel de ramuri ştiinţifice.

1.1.3. Conţinutul cursului „Ingineria proceselor chimice anorganice"

În industriile bazate pe transformarea chimică, se întîlnesc alături de procesele chimice şi procesele fizice. Acestea din urmă nu se deosebesc practic în funcţie de natura industriei chimice; procesele fizice din industria metalurgică nu au deosebiri calitative faţă de aceleaşi procese fizice din industria alimentară, industria amoniacului, industria celulozei, etc. Această particularitate se manifestă prin existenţa unei singure discipline ştiinţifice.

Situaţia proceselor chimice este cu totul deosebită. Procesele chimice se deosebesc calitativ în funcţie de natura industriei chimice. „Ingineria proceselor metalurgice" este calitativ diferită faţă de „ingineria proceselor chimice anorganice", de „ingineria proceselor compuşilor macromoleculari", de „ingineria proceselor chimice organice", etc. Din această cauză este raţional şi util, ca ramura ştiinţifică cu numele de „ingineria proceselor chimice" să se concretizeze sub forma mai multor discipline de asemenea calitativ deosebite între ele.

În cadrul acestui manual se tratează, ingineria proceselor chimice anorganice. Materialul corespunzător este grupat pe baza unei sistematizări,

Scanned with OKEN Scanner

efectuată de către autori, a proceselor chimice anorganice industriale. Problemele esenţiale, abordate în cadrul fiecăruia dintre tipurile de procese chimice stabilite, constau în elaborarea metodelor de cercetare specifică ingineriei proceselor chimice, în stabilirea metodelor pentru descrierea cantitativă a proprietăţilor, a echilibrului şi cineticii procesului tip, precum şi folosirea sistemului de ecuaţii obţinute pentru analiza procesului în vederea optimizării şi reglării automate. Sînt tratate de asemenea, într-o legătură organică cu problemele enumerate, aspectele referitoare la conceperea şi continua perfecţionare a reactoarelor în care au loc procesele chimice considerate.

Descrierea matematică a procesului chimic industrial cere, aşa după cum s-a mai arătat, o cercetare ştiinţifică, calitativ diferită de cercetarea de chimie, denumită obişnuit cercetarea ştiinţifică de inginerie a proceselor chimice. Această cercetare urmăreşte în esenţă, sesizarea şi rezolvarea problemelor necesare în proiectarea şi conducerea ştiinţifică a proceselor chimice, în trecerea de la experienţele de laborator la scară industrială.

Importanţa mereu crescîndă a lucrărilor de cercetare ştiinţifică teoretică şi experimentală de inginerie chimică în asigurarea progresului tehnic al uzinelor chimice justifică atenţia deosebită pe care marile unităţi ale industriei chimice o acordă acţiunii de organizare şi finanţare a cercetărilor de inginerie chimică. Nivelul tehnic avansat, eficienţa economică ridicată sînt o consecinţă directă a nivelului ridicat de organizare şi a gradului de aplicare în practica industrială a rezultatelor lucrărilor de cercetare.

Cercetarea ştiinţifică din domeniul ingineriei proceselor chimice poate lua aspectul de cercetare fundamentală sau cercetare aplicativă. Cercetarea fundamentală are un mare grad de generalitate, furnizînd noi rezultate privind mecanismele proceselor chimice industriale, noi metode de optimizare, noi tehnici de investigaţie, etc. Această cercetare, deşi conduce la o mare eficienţă economică, nu prezintă interes numai pentru o singură întreprindere, ci pentru ansamblul industriei chimice. Cercetarea aplicativă urmăreşte găsirea unor soluţii cu mare specificitate, prin aplicarea rezultatelor cercetărilor fundamentale sau prin metode bazate pe experienţă. Cercetarea aplicativă interesează direct o anumită întreprindere şi se finalizează, în general, prin brevete şi invenţii. Firește, nu se poate absolutiza separarea celor două tipuri de cercetare menţionate.

În partea a doua a manualului, sub denumirea de tehnologii concrete, se tratează tehnologia principalelor produse anorganice, exceptînd îngrăşămintele şi, în primul rînd, tehnologia acidului sulfuric şi a sărurilor şi tehnologia produselor sodice şi clorosodice.

Scanned with OKEN Scanner

1.2. NOȚIUNI FUNDAMENTALE ÎN INGINERIA PROCESELOR CHIMICE ANORGANICE

1.2.1. Proces tehnologic

Transformarea corespunzătoare obținerii unui anumit produs este realizată, în esență, prin amestecarea materiilor prime și prin schimbul de energie dintre amestecul obținut și mediul exterior. Se poate presupune posibilitatea realizării concomitente într-un singur aparat a procesului de amestecare, de schimb energetic și de obținere a produselor finale dorite. Realizarea sub această formă concomitentă a amestecării, a schimbului energetic și a obținerii produsului finit nu este însă, în mod obișnuit, nici posibilă și nici economică, deoarece în aparat se pot desfășura procese care duc la alte produse decît acelea urmărite sau la o calitate necorespunzătoare a acestora. Din această cauză apare necesitatea realizării procesului în mai multe etape, în fiecare etapă realizîndu-se predominant un singur tip de proces. *Ansamblul proceselor mecanice, fizice și chimice concomitente sau ordonate în timp, necesare pentru obținerea unui anumit produs chimic reprezintă procesul tehnologic dintr-o instalație chimică.* Stabilirea materiilor prime, a produselor auxiliare și intermediare, a etapelor, a parametrilor și utilajelor corespunzătoare fiecărei etape înseamnă *conceperea procesului tehnologic* și a instalației necesare. Reprezentarea grafică a etapelor care alcătuiesc procesul tehnologic se numește, obișnuit, *schema tehnologică*, iar reprezentarea instalației se numește *schema instalației* sau schița tehnologică.

Dintre etapele care alcătuiesc procesul tehnologic numai un număr relativ restrîns sînt caracterizate prin prezența reacțiilor chimice și dintre acestea numai o singură etapă conține reacțiile chimice care realizează transformarea principală. Modul de realizare a acestei etape determină condițiile de desfășurare a tuturor etapelor procesului tehnologic.

Utilajul în care se desfășoară o etapă caracterizată prin prezența reacțiilor chimice este denumit în mod obișnuit *reactor chimic*, în timp ce utilajul în care se desfășoară o operație fizică este denumit în mod curent *aparat*. Reactoarele, aparatele, mașinile, alcătuiesc deci utilajul liniei tehnologice.

1.2.2. Masă de reacție. Structura masei de reacție

Ansamblul de materiale provenit prin contactul fazelor reactante care se găsește la un moment dat în reactor și între care are loc procesul chimic se numește masă de reacție. Această noțiune a fost introdusă de G. Keppeler în 1938 și este în prezent frecvent utilizată.

Scanned with OKEN Scanner

Ansamblul de substanţe care constituie masa de reacţie trebuie considerat atît la scara particulelor chimice — microparticule, reprezentate prin atomi, molecule, ioni, radicali, vacanţe de electroni, cît şi la scara macroparticulelor reprezentate prin granule, cristale, picături, bule, etc. Primul aspect are prioritatea la cercetarea reacţiei chimice sau a unuia din procesele de transfer, iar cel de al doilea la cercetarea procesului chimic în unitatea sa.

Prin referire la aspectul „micro", masa de reacţie poate fi definită şi drept ansamblul reactanţilor, produselor de reacţie, a substanţelor inerte, a catalizatorilor care se găsesc la un moment dat în reactor. Ţinînd seama de acest aspect se vorbeşte despre compoziţia chimică a masei de reacţie ca fiind raportul cantitativ al constituenţilor chimici ai masei de reacţie.

Prin referire la aspectul „macro" masa de reacţie, se poate defini ca ansamblul fazelor reactante, a fazelor produs de reacţie şi a fazelor corespunzătoare substanţelor cu acţiune acceleratoare sau inhibitoare care se găsesc la un moment dat în reactor. În acest caz, masa de reacţie poate fi apreciată după numărul şi forma fazelor: masă de reacţie monofazică, bifazică etc., sau masă de reacţie formată din faze continui, din faze disperse şi din faze continui şi disperse. Luînd în consideraţie acest aspect se defineşte compoziţia fazică a masei de reacţie drept raportul cantitativ al fazelor constituente.

Masa de reacţie monofazică, deşi unitară în ansamblul său din punct de vedere macroscopic, poate fi considerată ca fiind formată din porţiuni mici, care cuprind însă toţi componenţii acesteia, numite puncte macroscopice. Orice reacţie chimică şi, în general, orice proces tehnologic, are loc între particule chimice şi de aceea, pentru a-l realiza este necesar să se efectueze în prealabil contactul dintre aceste particule. În punctul macroscopic particulele chimice se găsesc în contact, sub forma amestecului uniform la scara acestor particule şi, ca urmare într-un astfel de punct pot avea loc numai procese de transformare. Între punctele macroscopice, dacă acestea au sau capătă proprietăţi diferite în timpul desfăşurării procesului de transformare, pot avea loc procesele de transfer. Masa de reacţie poate fi considerată şi ca un ansamblu de elemente macrostructurale.

Fiecare element macrostructural, care poate fi numit mai simplu şi element structural, este alcătuit dintr-un ansamblu de puncte macroscopice. Procesele de transfer, determinate de procesele de transformare din punctele macroscopice, au loc în interiorul fiecărui element structural şi nu între elementele structurale care alcătuiesc masa de reacţie.

Prin analogie cu elementul structural al masei de reacţie monofazice, se poate introduce şi noţiunea de element structural al masei de reacţie bifazice şi respectiv, polifazice. Elementul structural este, de această dată, cea mai mică porţiune macroscopică a masei de reacţie ce cuprinde toţi componenţii acesteia, atît la scara particulelor chimice, cît şi la scara macroparticulelor fazelor. Astfel, în cazul masei de reacţie alcătuită dintr-o fază solidă dispersată într-o fază lichidă, elementul structural este format

dintr-o granulă înconjurată de o porţiune a fazei lichide. Într-un astfel de element au loc procesele de transformare şi transfer. Ansamblul acestor elemente structurale alcătuiesc masa de reacţie.

1.2.3. Vîrstă. Timp de staţionare

Pentru caracterizarea temporală a masei de reacţie în ansamblul său se folosesc termenii: masă de reacţie iniţială, masă de reacţie la un moment dat şi masă de reacţie finală. Masa de reacţie iniţială corespunde amestecului obţinut în momentul contactului dintre fazele reactante, înainte de manifestarea oricărui efect al interacţiunii.

Pentru caracterizarea temporală a elementelor structurale ale masei de reacţie se introduce noţiunea de „vîrstă". Astfel, prin vîrsta unei particule chimice (atom, moleculă, ion etc.) sau a unei macroparticule (granulă, bulă, picătură) se înţelege timpul scurs de la intrarea acesteia în reactor pînă în momentul considerat. Se deosebeşte vîrsta particulei din interior, dintr-un punct oarecare al reactorului şi vîrsta la ieşirea din reactor. Vîrsta particulei la ieşirea din reactor este denumită *timpul de staţionare* al particulei. Corespunzător se utilizează şi noţiunile de vîrsta punctului macroscopic, precum şi vîrsta elementului structural.

În cazul masei de reacţie amestec molecular, punctul macroscopic fiind format dintr-un număr relativ mare de particule, se vor putea diferenţia vîrsta unei particule chimice (τ_{ch}), vîrsta medie a particulei chimice ($\bar{\tau}_{ch}$) şi vîrsta punctului macroscopic (τ_p). Pe această bază se pot stabili, pentru două cazuri posibile, relaţiile:

$$\tau_{ch} = \bar{\tau}_{ch} = \tau_p, \tag{I.1.1}$$

şi

$$\tau_{ch} \neq \bar{\tau}_{ch}; \quad \bar{\tau}_{ch} = \tau_p. \tag{I.1.2.}$$

Masa de reacţie monofazică poate fi considerată ca un ansamblu de puncte macroscopice; la scara masei de reacţie se poate deci vorbi despre timpul de staţionare al masei de reacţie (τ_s). Prin compararea timpului de staţionare al masei de reacţie cu acela al punctelor sale macroscopice se deosebesc situaţiile:

$$\tau_p = \bar{\tau}_p = \tau_s, \tag{I.1.3}$$

şi

$$\tau_p \neq \bar{\tau}_p; \quad \bar{\tau}_p = \tau_s. \tag{I.1.4}$$

Pentru formarea masei de reacţie monofazice într-un reactor discontinuu, se introduce în acesta o fază reactant şi apoi cea de a doua. După contactul dintre fazele reactant încep transformările. Este practic imposibil să se fixeze cu exactitate momentul iniţial al contactului dintre fazele reactant.

Scanned with OKEN Scanner

Se poate totuşi presupune că va exista situaţia cînd între diferiţii timpi de staţionare sînt valabile relaţiile:

$$\tau_{ch} = \bar{\tau}_{ch} = \tau_p = \bar{\tau}_p = \tau_s. \tag{I.1.5}$$

Această situaţie caracterizează ceea ce se numeşte reactorul discontinuu ideal (în care, în orice moment, concentraţia unui reactant oarecare sau a unui produs de reacţie este spaţial constantă în întreg volumul reactorului).

Pentru formarea masei de reacţie monofazice într-un reactor continuu tubular se contactează fazele reactant în echicurent. Se poate presupune că într-un regim staţionar de curgere a masei de reacţie, pe o secţiune transversală pe direcţia de deplasare, inclusiv aceea corespunzătoare ieşirii din reactor, va exista situaţia caracterizată prin:

$$\tau_{ch} = \bar{\tau}_{ch} = \tau_p = \bar{\tau}_p = \tau_s. \tag{I.1.6}$$

Această situaţie caracterizează reactorul continuu cu deplasare ideală. Concentraţia unui component oarecare este aceeaşi pe o anumită secţiune transversală şi variază cu distanţa de deplasare a masei de reacţie.

Pentru formarea masei de reacţie monofazice într-un reactor continuu cu agitare se contactează fazele reactante cu masa de reacţie veche. Se poate presupune că, într-un regim staţionar de curgere, cantitatea de reactanţi intrată este egală cu cantitatea de reactanţi consumată în aceeaşi unitate de timp, iar cantitatea de produse de reacţie formată este scoasă din reactor în aceeaşi unitate de timp. În această situaţie nu se mai poate vorbi de vîrsta unei particule chimice a unui component oarecare, deoarece această noţiune îşi pierde sensul. Se poate vorbi numai de vîrsta punctului macroscopic. Situaţia menţionată se va reprezenta prin relaţia:

$$\tau_p \neq \bar{\tau}_p = \tau_s. \tag{I.1.7}$$

Această situaţie caracterizează reactorul continuu cu amestecare ideală. Compoziţia masei de reacţie rămîne neschimbată spaţial şi temporal.

Elementul macrostructural al unei mase de reacţie bifazică este alcătuit, după cum s-a arătat, dintr-o singură macroparticulă a fazei reactant dispersă înconjurată de o porţiune din faza reactant continuă. Se va putea vorbi de această dată, atît despre vîrsta unei particule chimice a fazei reactant continuă (τ_{ch}), cît şi despre vîrsta elementului structural ($\tau_{e.s.}$). Vîrsta unei particule chimice a fazei reactant corespunzătoare macroparticulei ca şi vîrsta macroparticulei, este fiecare egală cu vîrsta elementului structural. Prin referire la elementul structural se deosebesc şi de această dată două cazuri posibile:

$$\tau_{ch} = \bar{\tau}_{ch} = \tau_{e.s.}, \tag{I.1.8}$$

şi

$$\tau_{ch} \neq \bar{\tau}_{ch} = \tau_{e.s.}. \tag{I.1.9}$$

Masa de reacţie bifazică poate fi considerată în unele cazuri, ca ansamblul elementelor structurale. Prin compararea vîrstei masei de reacţie cu aceea a elementului structural se deosebesc situaţiile:

$$\tau_{e.s.} \neq \bar{\tau}_{e.s.} = \tau_s, \tag{I.1.10}$$

şi

$$\tau_{e.s.} \neq \bar{\tau}_{e.s.} = \tau_s, \tag{I.1.11}$$

Se poate presupune că, într-un reactor discontinuu ideal se poate atinge situaţia:

$$\tau_{ch} = \bar{\tau}_{ch} = \tau_{e.s.}. \tag{I.1.12}$$

Această situaţie caracterizează reactorul discontinuu ideal în cazul masei de reacţie bifazică şi se manifestă prin existenţa concentraţiei chimice şi fazice constantă spaţial. De asemenea se poate presupune că, într-un reactor continuu tubular pe o secţiune transversală, există situaţia caracterizată prin:

$$\tau_{ch} = \bar{\tau}_{ch} = \tau_{e.s.} = \bar{\tau}_{e.s.} = \tau_s. \tag{I.1.13}$$

Aceasta este caracteristica de bază a reactorului cu deplasare ideală a masei de reacţie bifazică. Compoziţia chimică şi fazică a masei de reacţie este aceeaşi pe o secţiune transversală şi variază numai cu distanţa de deplasare. În fine, situaţia dintr-un reactor cu agitare, exprimată prin relaţiile:

$$\tau_{e.s} \neq \bar{\tau}_{e.s.} = \tau_s, \tag{I.1.14}$$

este specifică reactorului cu amestecare ideală a masei de reacţie bifazică.

Alături de noţiunea de *timp de staţionare* a masei de reacţie, definit prin relaţia:

$$\tau_s = \frac{V_R}{V_\tau^f}, \tag{I.1.15}$$

se foloseşte şi noţiunea de *timp spaţial:*

$$\tau = \frac{V_R}{V_\tau^o}. \tag{I.1.16}$$

Prin timp spaţial se înţelege, aşa dar, timpul necesar pentru prelucrarea unui volum de alimentare egal cu volumul reactorului. Volumul de alimentare este măsurat şi exprimat în condiţiile normale. Inversul timpului spaţial este mărimea numită *viteza volumetrică*:

$$w_v = \frac{1}{\tau}.$$

Scanned with OKEN Scanner

1.2.4. Distribuţia timpului de staţionare

1.2.4.1. Funcţia de distribuţie

În calculul probabilităţilor se defineşte frecvenţa evenimentului (f_i) ca raportul între numărul de cazuri favorabile (N_i) şi numărul total de cazuri (N_T):

$$f_i = \frac{N_i}{N_T}.$$

Pentru exemplificare se consideră analiza granulometrică a unui minereu. Pe o sită oarecare rămîn granulele cu raza cuprinsă în intervalul ΔR_i. Frecvenţa granulelor cu raza cuprinsă între R_i şi R_{i+1} se defineşte ca fiind raportul dintre numărul de granule rămase pe sită (N_i) şi numărul total de granule (N_T), sau dintre masa granulelor de pe sita i (m_i) şi masa tuturor granulelor (m_T):

$$f_i = \frac{m_i}{m_T},$$

Frecvenţa granulelor cu raza în intervalul ΔR_i este egală cu fracţia de masă a granulelor de pe sita i. De aceea, masa granulelor rămasă pe sită poate fi dată prin relaţia:

$$m_i = f_i \cdot m_T.$$

Un exemplu similar este cel al frecvenţei moleculelor care au la ieşirea din reactor vîrsta cuprinsă între $\tau_{s.i}$ şi $\tau_{s.i} + \Delta\tau$. Această mărime se defineşte ca fracţia molară a masei de reacţie cu vîrsta cuprinsă între $\tau_{s.i}$ şi $\tau_{s.i} + \Delta\tau$,

$$f_i = \frac{n_i}{n_T}.$$

Probabilitatea evenimentului i se defineşte după cum se ştie, prin relaţia:

$$p_i = \lim f_i = \lim_{N_T \to \infty} \frac{N_i}{N_T}.$$

În exemplele date, numărul de granule şi respectiv numărul de molecule fiind foarte mare, se poate scrie:

$$p_i = \frac{m_i}{m_T},$$

şi

$$p_i = \frac{n_i}{n_T}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Diagrama $f_i/\Delta R - \Delta R$ și $f_i/\Delta\tau - \Delta\tau$ se numește histogramă. Ordonata reprezintă raportul între frecvența evenimentului i și intervalul mic, rezultat prin împărțirea întregului interval. În cadrul probabilității se obține diagrama similară $f(x) - x$, curbele din această diagramă numindu-se curbe de distribuție a mărimii x. Funcția $f(x)$ reprezintă derivata probabilității în raport cu x și se obține din raportul $p_i/\Delta x$ cînd $\Delta x \to 0$. Această funcție se numește densitatea probabilității evenimentului i. Funcția $F(x)$ din ecuația:

$$dP = f(x)\,dx = dF(x),$$

se numește funcția de distribuție a mărimii x. Ecuația însăși poate fi numită ecuația diferențială a funcției de distribuție a mărimii x. Funcția de distribuție se obține prin integrarea acestei ecuații:

$$F(x) = P = \int_0^{+\infty} f(x)\,dx = 1. \qquad (I.1.17)$$

Dacă se cunoaște curba de distribuție a mărimii x, valoarea funcției de distribuție cînd x variază în intervalul a, b poate fi calculată grafic, așa cum rezultă din figura I.1.1. Relația analitică corespunzătoare este de forma:

$$F(a < x < b) = \int_a^b f(x)dx.$$

În calculul probabilității se definesc, pentru caracterizarea distribuției, un număr destul de mare de parametri statistici de distribuție. Se indică aici numai doi dintre acești parametri. Media distribuției sau momentul de ordinul 1 în raport cu originea (μ) se definește prin relația:

$$\mu = \frac{\int_0^{\infty} xf(x)dx}{\int_0^{\infty} f(x)dx}. \qquad (I.1.18)$$

Dacă funcția de distribuție este măsurată numai la un număr de puncte echidistante, atunci:

$$\mu = \frac{\Sigma x_i f(x_i)\Delta x}{\Sigma f(x_i)\Delta x} = \frac{\Sigma x_i f(x_i)}{\Sigma f(x_i)}.$$

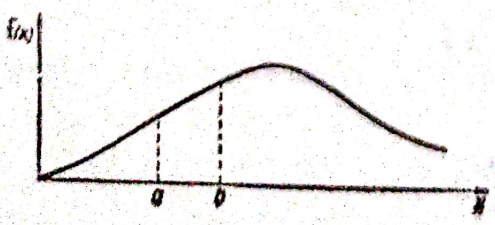


Fig. I.1.1. — Curba de distribuție a mărimii x.

Scanned with OKEN Scanner

Varianța sau dispersia sau momentul de ordinul 2 în raport cu media (σ^2) se definește prin relația:

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty (x-\mu)^2 f(x)\mathrm{d}x}{\int_0^\infty f(x)\mathrm{d}x}. \qquad \text{(I.1.19)}$$

De asemenea, pentru măsurători efectuate la un număr de puncte echidistante, ecuația (I.1.19.) devine:

$$\sigma^2 = \frac{\sum (x_i-\mu)^2 f(x_i)\Delta x}{\sum f(x_i)\Delta x} = \frac{\sum x_i^2 f(x_i)}{\sum f(x_i)} - \mu^2.$$

1.2.4.2. Distribuția vîrstelor punctelor macroscopice într-un reactor și parametrii statistici de distribuție

În acest caz, mărimea x se concretizează ca timp de deplasare pe traiectorie a punctului macroscopic notat cu τ_p sau ca mărime adimensională definită prin:

$$\theta = \frac{\tau_p}{\bar{\tau}_p} = \frac{\tau}{\bar{\tau}}.$$

Mărimea τ_p sau θ se poate referi la un punct macroscopic din interiorul reactorului sau la un punct macroscopic la ieșirea din reactor. În primul caz această mărime se numește vîrsta punctului macroscopic din interior și în cel de al doilea, vîrsta la ieșire sau timpul de staționare al punctului macroscopic. Se poate face referirea nu numai la un punct macroscopic, ci și la particulele chimice sau la particulele macroscopice din masa de reacție polifazică; de aici, vîrsta unei molecule, vîrsta unei granule, etc.

Densitatea probabilității sau densitatea funcției de distribuție a vîrstei în interiorul reactorului se notează cu **I**:

$$f(x) = \mathbf{I} = f(\theta). \qquad \text{(I.1.20.)}$$

Densitatea funcției de distribuție a timpului de staționare se notează cu **E**.

$$f(x) = \mathbf{E} = f(\theta). \qquad \text{(I.1.21.)}$$

Ecuația diferențială și cea integrală a funcției de distribuție a vîrstei din interior are forma:

$$\mathrm{d}\Phi(\theta) = \mathbf{I}\mathrm{d}\theta\,;\ \Phi(\theta) = \int_0^{+\infty} \mathbf{I}\mathrm{d}\theta = 1. \qquad \text{(I.1.22.)}$$

Ecuaţia diferenţială şi cea integrală a funcţiei de distribuţie a timpului de staţionare are forma:

$$dC(\theta) = E d\theta; \quad C(\theta) = \int_0^{+\infty} E d\theta = 1. \qquad (I.1.23.)$$

Se pot scrie şi relaţiile:

$$\int_0^{\theta_1} I d\theta = 1 - \int_{\theta_1}^{+\infty} I d\theta; \quad \int_0^{\theta_1} E d\theta = 1 - \int_{\theta_1}^{+\infty} E d\theta.$$

În figura I.1.2. este indicată distribuţia tipică a vîrstelor elementelor de fluid în interiorul reactorului (*a*) şi la ieşirea din reactor (*b*). Funcţiile $F(\tau)$ şi respectiv $C(\tau)$ sînt egale cu fracţiile molare ale masei de reacţie, care

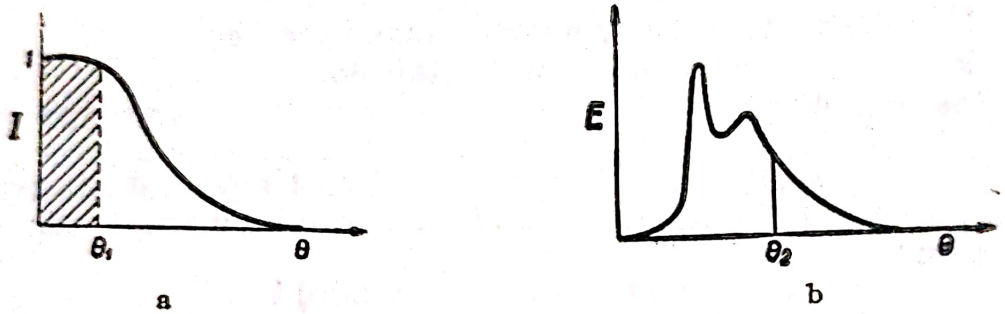


Fig. I.1.2 — Distribuţia tipică a vîrstelor:
a — în interiorul unui reactor; *b* — la ieşirea din reactor.

conţine puncte macroscopice cu vîrsta cuprinsă între 0 şi $+\infty$, respectiv cu timpul de staţionare cuprins între 0 şi $+\infty$. Aceste fracţii molare sînt egale cu unitatea. $I d\tau$ şi $E d\tau$ sînt egale cu fracţiile molare ale masei de reacţie, care conţine puncte macroscopice cu vîrstă internă sau cu timpul de staţionare cuprins între τ şi $\tau + d\tau$.

Concretizarea parametrilor statistici menţionaţi permite stabilirea relaţiilor de mai jos. Media distribuţiei se concretizează ca vîrsta medie a punctelor macroscopice în interiorul reactorului ($\bar{\theta}_I$) şi ca timp mediu de staţionare a punctelor macroscopice ($\bar{\theta}_E$). În conformitate cu definiţia mediei de distribuţie rezultă:

$$\bar{\theta}_I = \frac{\int_0^{+\infty} \theta I d\theta}{\int_0^{+\infty} I d\theta} = \int_0^{+\infty} \theta I d\theta, \qquad (I.1.24.)$$

sau:

$$\bar{\theta}_I = \frac{\sum \theta I \Delta\theta}{\sum I \Delta\theta} = \sum \theta I \Delta\theta.$$

Aceste ecuaţii pot fi scrise şi prin intermediul timpului obişnuit:

$$\bar{\theta}_I = \frac{\bar{\tau}_I}{\bar{\tau}}; \quad \bar{\tau}_I = \bar{\tau}\bar{\theta}_I = \int_0^{+\infty} \tau \mathbf{I}(\tau)d\tau,$$

sau:

$$\bar{\tau}_I = \Sigma \tau \mathbf{I}(\tau)\Delta\tau.$$

În conformitate cu aceeaşi definiţie, timpul mediu de staţionare se va exprima prin relaţiile:

$$\bar{\theta}_E = \int_0^{+\infty} \theta \mathbf{E} d\theta; \quad \bar{\theta}_E = \Sigma\theta\mathbf{E}\Delta\theta, \tag{I.1.25.}$$

sau:

$$\bar{\tau}_E = \int_0^{+\infty} \tau\, \mathbf{E}(\tau)d\tau; \quad \bar{\tau}_E = \Sigma\tau\, \mathbf{E}\,(\tau)\Delta\tau. \tag{I.1.26.}$$

În conformitate cu definiţia varianţei se poate scrie:

$$\sigma^2 = \int_0^{+\infty} (\theta - \bar{\theta}_E)^2 \mathbf{E}\, d\theta = \int_0^{+\infty} \theta^2 \mathbf{E}\, d\theta - 1, \tag{I.1.27.}$$

de asemenea:

$$\sigma^2 = \Sigma\theta^2 \mathbf{E}\,\Delta\theta - 1.$$

Aceste ecuaţii, exprimate prin intermediul timpului obişnuit, devin:

$$\sigma_\tau^2 = \bar{\tau}^2\sigma^2 = \int_0^{+\infty} (\tau - \bar{\tau})^2 \mathbf{E}\,(\tau)d\tau = \int_0^{+\infty} \tau^2 \mathbf{E}\,(\tau)d\tau - \bar{\tau}^2,$$

şi

$$\sigma^2 = \Sigma\, \tau^2\, \mathbf{E}\,(\tau)\Delta\tau - \bar{\tau}^2.$$

1.2.4.3. Forma funcţiei $F(\tau)$ şi $C(\tau)$.

1.2.4.3.1. Determinarea teoretică

Forma funcţiei de distribuţie a vîrstei se poate determina teoretic sau experimental. Determinarea teoretică poate fi făcută pentru reactorul continuu ideal. Se poate demonstra că în cazul reactorului cu deplasare ideală

$$C(0) = 1; \quad C(\tau_f) = 1,$$

Scanned with OKEN Scanner

iar al reactorului cu amestecare ideală:

$$C(\tau) = 1 - e^{-\frac{\tau_p}{\bar{\tau}_p}} = 1 - e^{-\theta}.$$

În cazul unei serii de reactoare cu amestecare ideală se obține relația:

$$C(\tau) = 1 - e^{-N\theta}\left[1 + N\theta + \frac{1}{2!}(N\theta)^2 + \ldots + \frac{1}{(N-1)!}(N\theta)^{N-1}\right].$$

N este numărul de reactoare.

1.2.4.3.2. Determinarea experimentală

1.2.4.3.2.1. Determinarea experimentală pe baza funcției impuls a densității funcției de distribuție a timpului de staționare

Pentru determinarea funcțiilor de distribuție se pot folosi curbele experimentale de distribuție. Trasarea acestora înseamnă cercetarea variației în timp a densității funcției de distribuție a vîrstei **E**. Drept funcții **E** se aleg funcții de timp cunoscute și anume: funcția impuls, funcția treaptă sau funcția semnal sinusoidal. În cele ce urmează se fac referiri numai la funcția impuls și la funcția treaptă.

Așa cum se știe, funcția impuls numită și funcția delta, sau funcția Dirac, este caracterizată ca apărînd dintr-un impuls cu amplitudinea h și durata b, la micșorarea însemnată a duratei:

$$\partial(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} x_i d\tau = 1 = h \cdot b. \qquad (I.1.28)$$

Ținînd seama că $x_i(\tau) = 0$, $\tau < 0$ și $x_i = 1$, $\tau > 0$, reprezentarea grafică a funcției impuls $\partial(\tau)$ este aceea din figura I.1.3.*a*. Funcția de răspuns se numește funcție pondere și este reprezentată grafic în figura I.1.3 *b*.

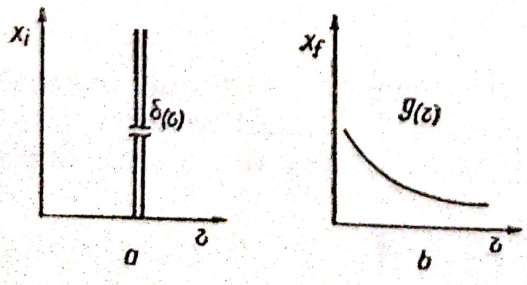


Fig. I.1.3 — Reprezentarea grafică a funcției impuls (*a*) și a funcției pondere (*b*).

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea experimentală a funcţiilor de distribuţie după funcţia impuls se efectuează introducînd un trasor în punctul *a* al reactorului, conform schemei din figura I.1.4, într-un anumit interval de timp. Acesta se notează cu τ_{tr} şi se defineşte ca raportul între numărul de moli de trasor folosit şi debitul de introducere al trasorului (n_τ^{tr}):

$$\tau_{tr} = \frac{n_{tr}}{n_\tau^{tr}}.$$

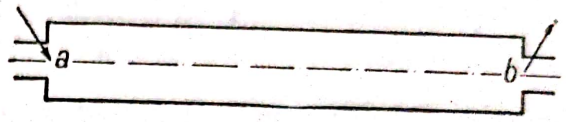


Fig. I.1.4 — Schema reactorului în care se introduce (*a*) şi se scoate (*b*) trasorul după funcţia impuls.

Prin folosirea în experimentare a unui reactor tubular fără variaţie de volum se poate scrie:

$$\bar{\tau}_p = \tau = \frac{V_R}{V_\tau^o}.$$

Condiţia cerută de experimentarea după funcţia impuls este dată prin:

$$\tau \geqslant \tau_{tr}.$$

Concentraţia trasorului în masa de reacţie iniţială se defineşte prin relaţia:

$$C_{tr}^o = \frac{n_{tr}^o}{V_T^o} \qquad \text{(I.1.29)}$$

Mărimea V_T^o, adică volumul masei de reacţie iniţială $V_{m\,de\,r}^o$ plus volumul trasorului introdus $V_{tr}^o (V_T^o = V_{m\,de\,r}^o + V_{tr}^o)$ se poate exprima astfel:

$$V_T^o = \tau_{tr} V_\tau^o.$$

Ecuaţia (I.1.29) devine:

$$C_{tr}^o = \frac{n_{tr}^o}{\tau_{tr} \cdot V_\tau^o}.$$

Densitatea funcţiei de distribuţie a timpului de staţionare într-o experimentare de acest fel se notează cu **C**:

$$\mathrm{d}C(\tau) = \mathbf{C}\mathrm{d}\tau. \qquad \text{(I.1.30)}$$

Mărimea $\mathbf{C}\mathrm{d}\tau$ este fracţia molară a trasorului cu timpul de staţionare cuprins între τ şi $\tau + \mathrm{d}\tau$. Se poate scrie:

$$\mathbf{C}\mathrm{d}\tau = \frac{n_{tr}}{n_{tr}^o},$$

sau,

$$n_{tr} = n^{o}_{tr} \cdot \mathbf{C}\mathrm{d}\tau.$$

Numărul de moli de trasor care ies din reactor în $\mathrm{d}\tau$ poate fi exprimat și prin relația:

$$n_{tr} = V_{\tau} \cdot C_{tr} \cdot \mathrm{d}\tau.$$

De aici:

$$\mathbf{C} = \frac{V_{\tau} \cdot C_{tr}}{n^{o}_{tr}} = \frac{n_{tr}}{n^{o}_{tr}} = \frac{C_{tr} \cdot V_{\tau}}{C^{o}_{tr} \cdot V_{\tau}} = \frac{C_{tr}}{C^{o}_{tr}}. \qquad (I.1.31)$$

Ecuația (I.1.30) poate fi scrisă sub forma:

$$\mathrm{d}C(\tau) = \mathbf{C}\mathrm{d}\tau = \frac{n_{tr}}{n^{o}_{tr}}\mathrm{d}\tau = \frac{C_{tr}}{C^{o}_{tr}}\mathrm{d}\tau,$$

sau:

$$\mathrm{d}C(\theta) = \mathbf{C}\mathrm{d}\theta = \frac{n_{tr}}{n^{o}_{tr}}\mathrm{d}\theta = \frac{C_{tr}}{C^{o}_{tr}}\mathrm{d}\theta.$$

Pe diagrama $\mathbf{C} - \theta$ se trasează curba de distribuție a timpului de staționare, care are forma indicată în figura I.1.5. Dacă experiența are loc într-un

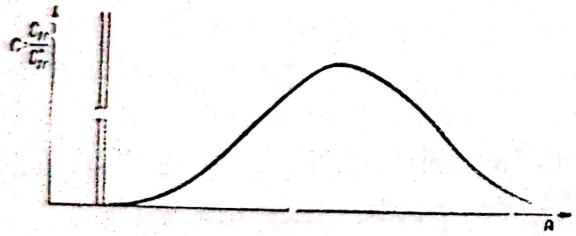


Fig. I.1.5 — Curba experimentală de distribuție a timpului de staționare trasată după funcția impuls.

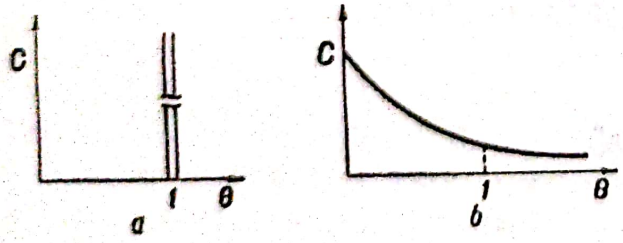


Fig. I.1.6 — Curba de distribuție în reactorul cu deplasare ideală (*a*) și cu amestecare ideală (*b*).

reactor cu deplasare ideală curba de distribuție este de forma indicată în fig. I.1.6.*a* și într-un reactor cu amestecare, ideală, de forma indicată în figura I.1.6 *b*. Pe baza notațiilor folosite, se poate scrie:

$$C(\theta) = \int_{0}^{+\infty} \mathbf{C}\mathrm{d}\theta = \int_{0}^{+\infty} \frac{C_{tr}}{C^{o}_{tr}}\mathrm{d}\theta = 1. \qquad (I.1.32)$$

1.2.4.3.2.2. Determinarea experimentală a densității funcției de distribuție a timpului de staționare pe baza funcției treaptă.

Funcția treaptă $u(\tau)$ caracterizată prin $\tau < 0$, $u(\tau) = 0$, $\tau = 0$, $u(\tau)$ nedefinită; $\tau > 0$, $u(\tau) = x_i^o$ și funcția de răspuns numită funcția indicială $f(\tau)$, sînt reprezentate în figura I.1.7 *a* și I.1.7. *b*.

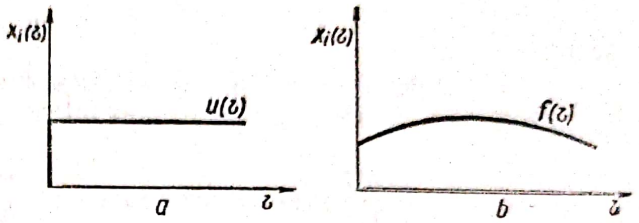


Fig. I.1.7 — Reprezentarea grafică a funcției treaptă (*a*) și a funcției indiciale (*b*).

Pentru a realiza semnalul treaptă este necesar să se introducă trasorul cu debit constant într-un timp mai îndelungat. Printr-o metodică similară, cu aceea indicată în cazul precedent, se ajunge la relația:

$$d\Phi(\tau) = \mathbf{F}d\tau = \frac{n_{tr}}{n_{tr}^o}d\tau = \frac{C_{tr}}{C_{tr}^o}d\tau, \qquad \text{(I.1.33)}$$

sau,

$$d\Phi(\theta) = \mathbf{F}d\theta = \frac{C_{tr}}{C_{tr}^o}d\theta.$$

Pe diagrama $\mathbf{F} - \theta$ se obține curba experimentală de forma celei indicate în figura I.1.8. Curbele corespunzătoare reactoarelor continui ideale sînt

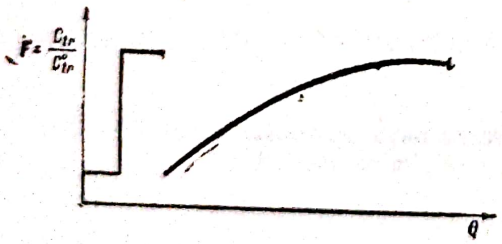


Fig. I.1.8 — Curba experimentală de distribuție a timpului de staționare trasată după funcția treaptă.

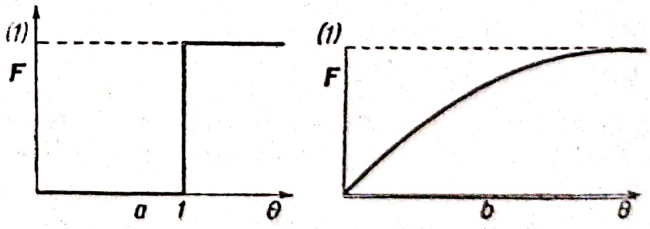


Fig. I.1.9 — Curba de distribuție în reactorul cu deplasare ideală (*a*) și cu amestecare ideală (*b*).

reprezentate în figurile I.1.9 *a* și I.1.9 *b*. În cazul acestei experimentări se pot scrie relațiile:

$$\int_0^{+\infty} \mathbf{F}d\theta = 1 = \int_0^{+\infty} \frac{C_{tr}}{C_{tr}^o}d\theta = \Phi(\tau). \qquad \text{(I.1.34)}$$

Scanned with OKEN Scanner

1.2.4.3.3. Relaţii care leagă funcţiile I, E şi C, F.

Într-un reactor cu deplasare ideală se introduce un trasor după o funcţie treaptă. Ecuaţia de bilanţ a trasorului, considerat ca fază fluidă, poate fi scrisă sub forma:

Debitul trasorului la intrare = *Debitul trasorului la ieşire* + *Debitul de acumulare al trasorului, în reactor,*

sau:

Debitul trasorului la intrare = *Debitul trasorului la intrare* × *Fracţia de volum a trasorului la ieşire.* +

$$+\frac{d}{d\tau}\left[\text{Volumul reactorului} \times \text{Fracţia de volum a trasorului în reactor.}\right];$$

sau:

$$V_\tau^{o\,tr} = \frac{V_{tr}^o}{\tau} \cdot \frac{V_{tr}}{V_{tr}^o} + \frac{d}{d\tau}\left[V_R \int_0^\theta \mathbf{I}\, d\theta\right] =$$

$$= V_\tau^{o\,tr} \cdot \mathbf{F} + \frac{d}{d\tau}\left[\frac{V_R}{\tau}\int_0^\tau \mathbf{I}\, d\tau\right] = V_{tr}^o \mathbf{F} + V_\tau^{o\,tr}\mathbf{I}. \qquad \text{(I.1.35)}$$

De aici:

$$\mathbf{F} + \mathbf{I} = 1. \qquad \text{(I.1.36)}$$

Dacă în acelaşi reactor se introduce trasorul după o funcţie impuls, după o aceeaşi metodică, se găseşte relaţia:

$$\mathbf{C} = \mathbf{E} \qquad \text{(I.1.37)}$$

Prin referire la introducerea trasorului după o funcţie treaptă, se mai poate scrie la timpul θ relaţia:

Fracţia de volum a trasorului la ieşire = *Fracţia de volum a trasorului la ieşire mai tînără decît* θ.

sau:

$$\mathbf{F} = \int_0^\theta \mathbf{E}\, d\theta. \qquad \text{(I.1.38)}$$

Prin corelarea ecuaţiilor (I.1.35), (I.1.36) şi (I.1.37) se poate scrie:

$$\mathbf{F} = \int_0^\theta \mathbf{E}\, d\theta = \int_0^\theta \mathbf{C}\, d\theta, \qquad \text{(I.1.39)}$$

$$\frac{d\mathbf{F}}{d\theta} = \mathbf{C} = -\frac{d\mathbf{I}}{d\theta}. \qquad \text{(I.1.40)}$$

Aceste relaţii permit determinarea, pe baza experienţelor tip stimul-răspuns, a distribuţiei vîrstei punctelor macroscopice în interiorul reactorului şi a distribuţiei timpului lor de staţionare. Funcţiile de distribuţie a vîrstelor pot fi exprimate, în locul unităţilor adimensionale de timp, prin unităţile obişnuite de timp şi anume $\mathbf{I}(\tau)$ şi $\mathbf{E}(\tau)$. Fracţia molară a masei de reacţie cu timpul de staţionare cuprins între τ şi $\tau + d\tau$ este exprimată prin $\mathbf{E}(\tau)d\tau$. Se poate scrie:

$$\int_0^{+\infty} \mathbf{E}(\tau)\, d\tau = 1 = \int_0^{+\infty} \mathbf{E}\, d\theta.$$

Deoarece,

$$\int_0^{+\infty} \mathbf{E}(\tau)\, d\tau = \int_0^{+\infty} \frac{\mathbf{E}\, d\tau}{\bar{\tau}},$$

rezultă:

$$\mathbf{E} = \bar{\tau}\, \mathbf{E}(\tau); \quad \mathbf{C} = \bar{\tau}\, \mathbf{E}(\tau).$$

De asemenea, deoarece

$$\int_0^{+\infty} \mathbf{I}\, d\theta = \int_0^{+\infty} \mathbf{I}(\tau)\, d\mathbf{I},$$

rezultă:

$$\mathbf{I} = \bar{\tau}\, \mathbf{I}(\tau).$$

1.2.5. Proces chimic industrial

În masa de reacţie, în afara reacţiei chimice au loc şi alte procese elementare de transformare şi de transfer de masă şi energie.

Ansamblul proceselor care se desfăşoară în masa de reacţie alcătuieşte procesul chimic industrial. Procesul chimic se desfăşoară totdeauna în întreaga masă de reacţie şi, respectiv, în întreg reactorul. Procesele elementare se desfăşoară, după cum s-a arătat, numai în anumite porţiuni ale masei de reacţie.

Descrierea cantitativă a procesului chimic industrial este reală atunci cînd se ţine seama de existenţa şi corelaţia tuturor proceselor elementare care îl alcătuiesc.

Scanned with OKEN Scanner

1.3. SISTEMATIZAREA PROCESELOR CHIMICE INDUSTRIALE

1.3.1. Procesele macroscopice elementare

Procesul chimic industrial este un proces complex, constituentul sau principal fiind reacţia chimică. Mulţi autori, acordînd o importanţă deosebită reacţiei chimice, au clasificat procesele chimice industriale luînd drept criteriu natura reacţiilor chimice. Procesul chimic nu se poate însă reduce la reacţia chimică şi de aceea o serie de autori au luat în consideraţie un alt criteriu sau simultan, mai multe criterii. Clasificările şi sistematizările propuse au dus la o conturare mai accentuată a ramurii ştiinţelor tehnice chimice al cărei obiect este cercetarea proceselor chimice industriale.

Autorii lucrării de faţă consideră că este necesară şi că, în condiţiile actuale, este posibilă realizarea unei sistematizări mult mai complete a proceselor chimice industriale, sistematizare care să favorizeze modelarea matematică a acestora. În acest sens, autorii arată că procesul chimic industrial poate fi privit ca un ansamblu unitar alcătuit dintr-o serie de procese denumite „procese macroscopice elementare". Clasificarea proceselor chimice industriale poate fi întocmită folosind drept criteriu natura proceselor macroscopice elementare.

Procesul chimic industrial este întotdeauna complex. Pentru cunoaşterea calitativă şi cantitativă a acestuia, este necesară stabilirea proceselor care-l alcătuiesc, cercetarea fiecărui proces elementar în parte, precum şi a interacţiunii lor în cadrul unităţii considerate. În acest sens, problema principală iniţială constă în a defini procesul elementar şi a stabili criteriul sau criteriile pentru a distinge diferitele tipuri ale acestor procese. Prin analiza unui proces chimic industrial, ca de altfel şi a unui proces fizic industrial, se constată că acestea se manifestă de cele mai multe ori, în funcţie de condiţiile lor de desfăşurare, prin legităţi diferite. O aceeaşi legitate corespunde manifestării cu precădere a unuia din procesele simple componente.

Procesul cel mai simplu care se manifestă macroscopic unitar şi care poate fi caracterizat numai printr-un mecanism microcinetic se numeşte proces macroscopic elementar. Ansamblul proceselor macroscopice elementare, inclusiv ordinea desfăşurării lor, constituie *mecanismul macrocinetic* al procesului chimic industrial.

Criteriul pentru stabilirea tipurilor de procese macroscopice elementare îl constituie natura schimbărilor fazei sau fazelor iniţiale, la trecerea acestora într-o stare finală în cursul unui proces fizic sau chimic. Schimbările fazelor iniţiale în faze finale pot fi calitative sau cantitative, schimbări de masă sau de energie. Procesele macroscopice elementare care provoacă schimbări calitative au fost numite *procese macroscopice elementare de transformare* sau simplu — *procese elementare de transformare.* Acestea, la rîndul lor, se grupează în procese macroscopice elementare de

Scanned with OKEN Scanner

transformare de masă şi procese macroscopice elementare de transformare de energie. Procesele macroscopice elementare care determină schimbări cantitative sînt *procesele de transfer*. Acestea din urmă se grupează în procese de transfer de masă şi procese de transfer de energie.

Pentru a stabili care sînt procesele macroscopice elementare de transformare de masă se alege, în continuare, drept criteriu natura schimbărilor de calitate a fazei finale în raport cu faza sau fazele iniţiale. În tabelul I.1.1, sînt indicate procesele elementare de transformare de masă stabilite pe baza criteriului menţionat.

Tabelul 1.1.1.

Nr. crt.	Procesul macroscopic elementar de transformare.	Ecuaţia caracteristică (faze iniţiale şi finale).
1.	Transformarea stării de agregare.	$[A_1]_m \rightarrow [A_1]_n$
2.	Amestecarea moleculară	$[A_1]_m + [A_2]_m \rightarrow [A_1 + A_2]_m$
3.	Dizolvarea	$[A_1]_m + [A_2]_n \rightarrow [A_1 + A_2]_m$
4.	Reacţia chimică	$[A_1 + A_2]_m \rightarrow [A_1']_m$
5.	Adsorbţia (desorbţia)	$[A_1]_m + K \rightarrow [A_1 + K]^*_{ads.}$
6.	Formarea germenilor	$[A_1 + A_2]_m \rightarrow [A_1 + A_2]_m + [A_1]_n$

Simbolul de tipul $[A_1]_m$ reprezintă o fază; A_1, A_2, — componentele fazei; m, n, indică starea de agregare; simbolul $[A_1+K]_{ads.}$ reprezintă stratul superficial al unui catalizator K în care s-a adsorbit componentul A_1. Ecuaţiile caracteristice din coloana a doua a tabelului I.1.1, indică faza sau fazele iniţiale şi finale, precum şi natura schimbărilor calitative.

Oricare din procesele macroscopice elementare de transformare se petrece într-un punct macroscopic, care poate să aparţină unui volum sau unei suprafeţe. Se presupune că punctul macroscopic poate să conţină particule chimice care fac parte dintr-o singură fază sau din două faze şi care au, ca urmare, o structură corespunzătoare. Prin desfăşurarea procesului elementar de transformare are loc, în funcţie de tipul procesului, o anumită modificare calitativă a structurii punctului.

Modificarea de structură, specifică unui anumit proces elementar de transformare, poate avea loc la scară macroscopică obişnuită, fără să aibă loc schimbări de altă natură, numai dacă volumul sau suprafaţa, în care urmează să se petreacă procesul considerat, au aceeaşi structură iniţială specifică. Ecuaţiile caracteristice indicate în tabelul I.1.1. se referă la faze şi, ca urmare, reprezintă un proces la scara macroscopică obişnuită. Aşa de exemplu, în cazul reacţiei chimice ca proces elementar de transformare, faza $[A_1 + A_2]_m$ poate avea structura iniţială specifică acestui proces. În acest sistem, în prealabil amestecat, există posibilitatea realizării numai a reacţiei chimice la scara macroscopică obişnuită şi, ca urmare ecuaţia caracteristică indicată reprezintă numai un astfel de proces. În

cazul cînd se pleacă de la două faze inițiale, ansamblul acestora nu corespunde structurii inițiale specifice și ecuația caracteristică nu mai reprezintă un singur proces elementar. Așa de exemplu, ecuația caracteristică indicată în tabelul I.1.1. pentru procesul denumit amestecare moleculară include și procesele corespunzătoare de transfer de masă. Un astfel de proces elementar nu poate fi realizat singur la scara macroscopică obișnuită. Din aceeași categorie fac parte și celelalte procese, ale căror ecuații caracteristice au fost notate în tabelul I.1.1. cu un asterisc.

Existența unor astfel de procese se manifestă însă unitar în anumite condiții de realizare a unor procese fizice sau chimice. R. M a r c cercetînd procesul fizic de dizolvare găsește, cu mult timp în urmă, că nu numai transferul ci și dizolvarea, ca proces elementar de transformare, poate determina viteza globală. Alți autori au semnalat manifestarea aceluiași proces elementar în cazul absorbției. În cercetarea proceselor catalitice industriale, manifestarea adsorbției ca proces elementar de transformare este luată curent în considerare.

Cele mai importante procese macroscopice elementare de transformare de energie sînt consumul și degajarea de căldură. Ele însoțesc ca efect termic oricare din procesele macroscopice elementare de transformare de masă. În cercetarea proceselor chimice industriale, alături de procesele de transfer de masă se întîlnesc în largă măsură, procesele de transfer de căldură și cele de transfer de cantitate de mișcare. Transferul de electricitate se ia în considerație la cercetarea proceselor electrochimice industriale și la cercetarea proceselor de corodare electrochimică.

1.3.2. Tipurile principale ale proceselor chimice din industria chimică anorganică

Procesul chimic industrial este alcătuit, în esență, din procese macroscopice elementare de transformare și de transfer. Dintre acestea, procesele elementare de transformare de masă sînt constituentele inseparabile ale procesului chimic, reprezentînd sursa principală a proceselor de transfer și fiind direct legate de natura materiilor prime. Din această cauză criteriul ales pentru sistematizarea proceselor chimice industriale este natura proceselor macroscopice elementare de transformare de masă. Utilizarea acestui criteriu permite stabilirea unui număr mic de tipuri de procese chimice industriale și indică, în același timp căile principale pentru cercetarea cantitativă a fiecăruia din aceste tipuri.

În tabelul I.1.2. sînt indicate principalele tipuri ale proceselor chimice din industria anorganică stabilite pe baza criteriului menționat.

Tabelul I.1.2, a fost întocmit luîndu-se în considerație următoarele simplificări: în oricare din tipurile menționate are loc o singură reacție de tipul: $A_1 + A_2 \rightarrow A_1'$, cantitățile fazelor inițiale fiind cele stoichiometrice, numai un singur component poate trece dintr-o fază în alta.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul I. 1.2

Tipuri de procese chimice industriale anorganice

Tipuri de procese industriale	Ecuația caracteristică	Exemple de procese reale
1. Amestecare moleculară -reacție chimică	$[A_1 + A_1'']_m + [A_2 + A_2'']_m \rightarrow [A_1' + A_1'' + A_2'']_m$	— sinteza acidului clorhidric — oxidarea oxidului de azot — oxidarea fosforului în vapori.
2. Amestecare moleculară -reacție chimică-formare și creștere de germeni	$[A_1 + A_1'']_m + [A_2 + A_2'']_m \rightarrow [A_1' + A_1'' + A_2'']_m + [A_1']_p$	— purificarea saramurii, apei — oxidarea vaporilor de zinc — formarea ceții, reducerea Na_2SO_4 cu cărbune
3. Dizolvare-reacție chimică.	$[A_1 + A_1'']_m + [A_2 + A_2'']_n \rightarrow [A_1' + A_1'']_m + [A_2'']_n$	— procese de chemosorbție — dizolvarea metalelor în acizi
4. Dizolvare-reacție chimică-formare și creștere de germeni	$[A_1 + A_1'']_m + [A_2 + A_2'']_n \rightarrow [A_2'']_n + [A_1'' + A_1']_m + [A_1']_p$	— carbonatarea saramurii amoniacale — fabricarea acidului fosforic — caustificarea
5. Adsorbție-reacție chimică-desorbție	$[A_1 + A_2 + A_1'']_m + [K]_s \rightarrow [A_1' + A_1'']_m + [K]_s$	— oxidarea bioxidului de sulf — sinteza amoniacului — oxidarea amoniacului
6. Adsorbție-reacție chimică-formare și creștere de germeni	$[A_1 + A_1'']_m + [A_2 + A_2'']_n \rightarrow [A_1'']_m + [A_2'']_n + [A_1']_p$	— prăjirea piritei — reducerea oxizilor de fier — depunerea catodică a metalelor
7. Adsorbție, dizolvare -reacție chimică-dizolvare	$[A_1 + A_1'']_m + [A_2 + A_2'']_n \rightarrow [A_1'']_m + [A_1' + A_2 + A_2'']_n$	— solubilizarea bauxitei — formarea peliculelor prin corodare — electroliza cu catodă de mercur

Scanned with OKEN Scanner

În cadrul fiecărui tip de procese chimice industriale se manifestă desigur, alături de procesele elementare considerate în definirea tipului, procesele elementare de transformare de energie procesele de transfer de masă, căldură și cantitate de mișcare.

Într-o primă etapă de cercetare a fiecăruia din tipurile menționate, se iau în considerație numai procesele elementare de transformare și numai acele procese de transfer de masă care sînt determinate de procesele de transformare.

Ansamblul acestor procese elementare, inclusiv ordinea desfășurării lor alcătuiesc structura generală sau mecanismul macrocinetic general al tipului procesului chimic industrial. Fiecărui tip îi corespunde un singur mecanism macrocinetic. Acest mecanism poate fi însă simplificat, funcție de raporturile dintre vitezele proceselor elementare și, pe această cale, se poate ajunge la mai multe mecanisme macrocinetice derivate. Viteza procesului chimic global nu depinde, în aceeași măsură, de vitezele tuturor proceselor de transformare și transfer care-l alcătuiesc; unele din acestea pot fi complet neglijate. De aceea este necesar să se găsească, funcție de condițiile concrete de desfășurare a procesului, care anume dintre procesele elementare determină viteza procesului global. Operația de stabilire a acestor procese elementare se numește modelare macrocinetică. Ecuația cinetică a procesului sau proceselor elementare de transformare și transfer, care constituie în același timp și ecuația cinetică a procesului chimic global, se numește modelul macrocinetic.

Modelarea macrocinetică este o primă etapă în modelarea matematică a proceselor chimice industriale. În același timp, pe baza modelării macrocinetice se pot concepe metodele inițiale de cercetare experimentală la scară de laborator a oricărui proces chimic industrial concret.

Modelarea macrocinetică este, firește, bazată pe cercetarea numai a mecanismelor macrocinetice, nefiind nevoie să se țină seama de mecanismele microcinetice ale proceselor elementare de transformare și de transfer.

De aceea, în stabilirea modelelor macrocinetice nu este necesar să se apeleze la teoriile proceselor de transformare sau transfer.

Problemele referitoare la modelarea macrocinetică a fiecăruia din tipurile proceselor chimice industriale, indicate în tabelul I.1.2. vor fi expuse în continuare.

1.3.3. Descrierea cantitativă generală a procesului chimic

Pentru descrierea cantitativă a oricărui proces chimic este necesar să se cunoască în primul rînd, o serie de proprietăți ale masei de reacție. Principalele proprietăți necesare sînt cele termodinamice, referitoare la fiecare fază și la masa de reacție ca ansamblul acestora. În al doilea rînd este necesar să se cunoască posibilitățile procesului, deoarece nu este posi-

Scanned with OKEN Scanner

bilă totdeauna transformarea completă a reactanţilor în produsul dorit. Cercetarea acestor posibilităţi înseamnă, în general, calculul echilibrului procesului chimic pentru determinarea compoziţiei chimice şi fazice de echilibru şi a ecuaţiei echilibrului termodinamic.

Mai departe, pentru descrierea cantitativă a procesului este necesar să se alcătuiască bilanţul fiecărui component şi al fiecărei faze din masa de reacţie, bilanţul termic pentru fiecare fază şi respectiv bilanţul cantităţii de mişcare. De asemenea, se poate adăuga şi bilanţul energiei mecanice. Toate aceste ecuaţii de bilanţ se scriu ca ecuaţii diferenţiale. Rezolvarea acestui sistem de ecuaţii diferenţiale, inclusiv cele ale condiţiilor de univocitate, nu este în general posibilă. Există greutăţi chiar la alcătuirea fiecăreia din ecuaţiile diferenţiale de bilanţ menţionate. Ecuaţiile diferenţiale conţin un număr mare de parametri variabili, ale căror valori numerice nu pot fi găsite totdeauna prin cercetarea obişnuită de laborator.

Una din căile cele mai raţionale pentru alcătuirea ecuaţiei diferenţiale de bilanţ este modelarea macrocinetică. Prin intermediul acestei metode se stabileşte numărul termenilor din ecuaţia diferenţială şi se concretizează fiecare termen. Pentru simplificarea şi găsirea soluţiilor sistemului de ecuaţii diferenţiale se foloseşte modelarea matematică. În unele cazuri este necesar să se facă apel şi la modelarea fizică, respectiv la principiul similitudinii pentru generalizarea unor date experimentale de laborator.

Bibliografie

Lucrări generale

1. Calistru, C. ş.a *Curs de inginerie chimică*. Bucureşti, C.D.I.C.P., 1970.
2. Denbigh, K. G. *Chemical Reactor Theory*. Cambridge, Cambridge Univ. Press, 1965.
3. Frank-Kameneţkii, A. D. *Difuzia i teploperedacia v himiceskoi kinetike*. Moskva, Izd. Nauka, 1967.
4. Himmelblau, D., Bishoff, K, *Process analysis and simulation*. New York, John Wiley, 1968.
5. Winnacker, K., Küchler, L. *Génie chimique*. Paris. Edit. Eyrolles, 1963.

Publicaţii periodice

1. Bangs, G. „Chem. Process Eng"., 1961, **8**, p. 34.
2. Calistru, C., Leonte, C. „Revista Înv. Superior". 1964, **4**, p. 31.
3. Calistru, C., Leonte, C. „Ind, chimique belge", 1967, **32**, p. 409.
4. Calistru, C., Leonte, C. „„Bul. Inst. Polit. Iaşi". 1968, XIV(XVIII), **1—2**, p.221
5. Dankwerts P. V. „Chem. Eng. Sci"., 1958, **8**, 1/2, p. 93.
6. Dankwerts, P. V. „Chimie & Ind. Génie chimique", 1964, **91**, **5**, p. 129.
7. Dilman, V. V. ş.a „Him. prom"., 1966, 43, **2**, p. 123.
8. Zwietering, N. T h. „Chem. Eng. Sci". 1959, 11, **1**, p. 1.
9. x x x „Przemysl chemiczny". 1969, 48, **6**, p. 317.
10. x x x „Chimie & Ind, Génie chimique". 1970, 103, **6**, p. 620.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 2

PROCESUL CHIMIC INDUSTRIAL TIP AMESTECARE MOLECULARĂ -REACȚIE CHIMICA

2.1. STRUCTURA PROCESULUI

Fazele reactant corespunzătoare acestui tip de procese chimice sînt în aceeaşi stare de agregare şi complet miscibile. În situaţia cea mai generală, amîndouă fazele reactant conţin substanţe inerte A_1'' şi A_2'' care rămîn ca atare şi în faza finală. Considerînd că în masa de reacţie are loc o singură reacţie ireversibilă, de tipul

$$\nu_{A_1} A_1 + \nu_{A_2} A_2 \rightarrow \nu_{A_1'} A_1',$$

în cazul excesului reactantului A_2, ecuaţia caracteristică a procesului are forma :

$$[A_1 + A_1'']_m + [A_2 + A_2'']_m \rightarrow [A_1' + A_2 + A_1'' + A_2'']_m$$

După contactul fazelor reactant, în masa de reacţie are loc transferul reactantului $A_1(T_{A_1})$, concomitent cu transferul reactantului $A_2(T_{A_2})$ şi formarea amestecului molecular al reactanţilor (*am*). În punctele macroscopice corespunzătoare acestui amestec se desfăşoară reacţia chimică (*r*). În faza finală poate avea loc transferul produsului de reacţie $A_1'(T_{A_1'})$. În urma desfăşurării procesului se formează, aşa dar, o singură fază care va cuprinde şi produsele de reacţie.

În figura I.2.1 este redată schema structurii de bază corespunzătoare acestui tip de procese.

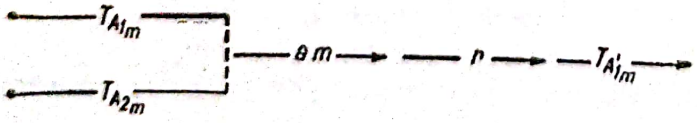


Fig. I.2.1 — Structura procesului tip amestecare moleculară — reacţie chimică.

În cazul reacţiilor multiple, acestea se introduc în schema structurală în conformitate cu mecanismul de reacţie.

În cadrul acestui proces se manifestă efectul termic de reacţie şi efectul termic corespunzător amestecării moleculare. Procesele elementare de transformare şi de transfer de căldură care se manifestă vor fi deci : consumul sau degajarea de căldură în reacţie, procesul de transfer de căldură în

volumul masei de reacție și procesul de transfer de căldură spre sau de la peretele reactorului sau al unui dispozitiv de schimb de căldură introdus în masa de reacție. S-a presupus că fazele reactant au în momentul contactului aceeași temperatură și, ca urmare, procesele de transfer de căldură care pot să apară după contactul fazelor reactant cu temperaturi diferite nu s-au luat în considerație.

Principalele metode de contact ale fazelor reactant sînt, la desfășurarea continuă a procesului, cele corespunzătoare reactorului tubular și reactorului cu agitare. Procesele hidrodinamice depind de tipul reactorului și sînt concretizate în cadrul modelului hidrodinamic al reactorului tubular și respectiv al reactorului cu agitare.

2.2. STOICHIOMETRIA INDUSTRIALĂ A PROCESULUI

2.2.1. Definirea stoichiometrică a masei de reacție

Stoichiometria industrială înseamnă aplicarea legilor conservării masei și energiei, precum și a legilor combinării chimice în cadrul procesului chimic dat. Calculele stoichiometrice simple, adică stabilirea raporturilor cantitative dintre elemente în combinațiile exprimate prin formulele chimice și în reacțiile chimice exprimate prin ecuațiile stoichiometrice de reacție, sînt tratate în cadrul disciplinelor de chimie. Aceste calcule se amplifică și se complică în stoichiometria industrială datorită faptului că materiile prime utilizate în industrie conțin totdeauna impurități care determină apariția în masa de reacție, alături de reacția principală, a unor reacții secundare.

Metoda de calcul folosită în stoichiometria industrială constă în întocmirea bilanțurilor de masă și de energie pentru întreg reactorul, cu includerea și a problemelor de calcul stoichiometric propriu zis. Numărul și forma ecuațiilor de bilanț depind de tipul procesului chimic. În cadrul procesului tip amestecare moleculară-reacție, ecuația bilanțului de masă reprezintă suma ecuațiilor de bilanț ale componentelor. Compoziția masei de reacție înseamnă, în orice moment, compoziția chimică a acesteia, deoarece masa de reacție alcătuiește o singură fază. Ecuațiile de bilanț pentru întreg reactorul sînt deci ecuații algebrice obișnuite. Ele conțin, în genere, ca necunoscute gradul de transformare al unui reactant într-o singură reacție, sau gradele de transformare ale unuia sau mai multor reactanți în mai multe reacții chimice. De aceea pentru concretizarea ecuațiilor de bilanț este necesară definirea stoichiometrică a masei de reacție.

În cadrul întocmirii bilanțurilor referitoare la procesele chimice industriale este necesară, așa cum s-a arătat, cunoașterea ecuațiilor stoichiometrice de reacție. De cele mai multe ori însă, în masa de reacție au loc un număr extrem de mare de reacții. Acestea sînt, de regulă, reacții compuse și, ca urmare, pentru fiecare din ele se pot forma atîtea ecuații

Scanned with OKEN Scanner

stoichiometrice cîte reacţii simple se produc. De asemenea, prin combinaţii liniare între ele se mai pot obţine numeroase alte ecuaţii stoichiometrice. În mod practic, chiar dacă s-ar cunoaşte reacţiile simple, ar fi imposibil să stabilim toate aceste ecuaţii şi, de fapt, nici nu este nevoie. Numărul de reacţii posibile care trebuie luat în consideraţie poate fi redus şi masa de reacţie poate fi satisfăcător definită numai printr-un număr restrîns de ecuaţii stoichiometrice de reacţie independente. Stabilirea acestui număr este funcţie de produsul care interesează, de materiile prime disponibile, de eficienţa economică a purificării prealabile a acesteia, de starea masei de reacţie, de precizia urmărită a calculului, etc.

Se presupune, de exemplu, că se urmăreşte obţinerea unui anumit produs. În diferitele ramuri ale chimiei şi tehnologiei chimice se pot găsi astăzi suficiente indicaţii pentru a alege materia primă şi pentru a stabili reacţia sau reacţiile necesare obţinerii produsului. Eventual, se poate recurge preliminar la unele calcule şi experienţe relativ simple. În acelaşi timp se pot stabili, în afara reacţiilor principale şi celelalte reacţii secundare termodinamic posibile. Dintre acestea, se elimină cele a căror viteză este prea mică, cele care duc la produse intermediare nestabile, precum şi cele provocate de cantităţi prea mici de impurităţi. În general, se pot lua în consideraţie numai substanţele care intră într-o proporţie apreciabilă în masa de reacţie. După această etapă preliminară rămîn în discuţie un număr relativ restrîns de reacţii. Mai departe, se efectuează calcule termodinamice mai amănunţite şi cercetări cinetice mai ample pentru a găsi condiţiile necesare evitării unora dintre reacţiile secundare rămase. Eventual, dacă este posibil, se face apel la catalizatori specifici pentru accelerarea reacţiei principale. Se ajunge astfel la stabilirea numărului de reacţii individuale care trebuie luate în consideraţie în condiţiile date şi respectiv la ecuaţiile stoichiometrice independente.

În procesul obţinerii industriale a hidrogenului cu vapori de apă şi metan, de exemplu, trebuie să se ia în consideraţie următoarele reacţii individuale:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \qquad CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 \qquad CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2.$$

Dintre acestea, aşa cum se poate constata uşor, numai două sînt ecuaţii stoichiometrice independente.

2.2.2. Compoziţia chimică a masei de reacţie în cazul definirii printr-o singură ecuaţie stoichiometrică independentă

2.2.2.1. Notaţii şi simboluri

Ecuaţia stoichiometrică independentă se reprezintă sub forma generală cunoscută:

$$\nu_{A_1}A_1 + \ldots + \nu_{A_n}A_n = \nu_{A_1'}A_1' + \ldots + \nu_{A_m'}A_m'. \qquad (I.2.1)$$

Scanned with OKEN Scanner

Reactanții se notează cu $A_i (i = 1, \ldots, n)$, produsele de reacție cu A'_i $(i = 1, \ldots, m)$ și substanțele inerte cu A''_i $(i = 1, \ldots, s)$. Ecuația (I.2.1) poate fi reprezentată și prin relația:

$$\sum_{i=1}^{n} \nu_{A_i} A_i = \sum_{i=1}^{m} \nu_{A'_i} A'_i.$$

Dacă un component oarecare al masei de reacție, cu funcția de reactant sau produs de reacție se notează cu A_i, unde i variază de la 1 pînă la p, ecuația (I.2.1) poate căpăta forma:

$$\sum_{i=1}^{p} \nu_{A_i} A_i = 0.$$

În acest ultim caz, pentru a deosebi reactantul de produsul de reacție, se folosește semnul (—) pentru reactant și (+) pentru produsul de reacție.

Este util, în multe calcule tehnice, ca reactantul a cărui transformare se urmărește, să fie precizat sub numele de reactant valoros. Un astfel de reactant se notează cu A_K. În diferitele moduri de exprimare a compoziției masei de reacție se folosesc notațiile: n_{A_K} — numărul de moli A_K; V_{A_K} — volumul parțial A_K; p_{A_K} — presiunea parțială A_K; x_{A_K} — — fracția molară A_K; v_{A_K} — fracția de volum A_K; $\tilde{x}_{A_K}$ — fracția de masă A_K; C_{A_K} — concentrația molară A_K; $\bar{C}_{A_K}$ — concentrația de masă A_K; $\dot{x}_{A_K}$ — raportul molar A_K; $\dot{\tilde{x}}_{A_K}$ — raportul de masă A_K. În același timp, prin n_{A_K} — de exemplu se înțelege numărul de moli din reactantul A_K din masa de reacție la un moment dat și prin $n^o_{A_K}$ în momentul inițial.

2.2.2.2. Compoziția exprimată prin mărimi extensive

Compoziția chimică a masei de reacție se exprimă frecvent prin intermediul numărului de moli al componentelor reacției și al inertelor. Astfel, compoziția masei de reacție inițială este dată prin:

$$n^o_{A_1}, \ldots, n^o_{A_n}; \; n^o_{A'_1}, \ldots, n^o_{A'_m}; \; n^o_{A''_1}, \ldots, n^o_{A''_s}.$$

Numărul total de moli din masa de reacție inițială se exprimă prin relația:

$$n^o_T = n^o_{A_1} + \ldots + n^o_{A_n} + n^o_{A'_1} + \ldots + n^o_{A'_m} + n^o_{A''_1} + \ldots + n^o_{A''_S} =$$

$$= \sum_{1}^{n} n^o_{A_i} + \sum_{1}^{m} n^o_{A'_i} + \sum_{1}^{s} n^o_{A''_i}. \qquad \text{(I.2.2)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Relaţii similare se obţin la exprimarea compoziţiei prin intermediul masei:

$$m_T^o = m_{A_1}^o + \ldots + m_{A_n}^o + m_{A_1'}^o + \ldots + m_{A_m'}^o + m_{A_1''}^o + \ldots + m_{A_s''}^o =$$

$$= \sum_1^n m_{A_i}^o + \sum_1^m m_{A_1'}^o + \sum_1^s m_{A_i''}^o . \qquad \text{(I.2.3.)}$$

Pentru a exprima compoziţia masei de reacţie la un moment oarecare, se face apel la noţiunea de *grad de transformare a reactantului valoros* (η_{A_K}) sau al unui reactant oarecare (η_{A_i}). Această mărime se defineşte drept fracţia transformată a reactantului şi se exprimă prin relaţia (I.2.4):

$$\eta_{A_K} = \frac{n_{A_K}^o - n_{A_K}}{n_{A_K}^o} = \frac{n_{A_i}^o - n_{A_i}^o}{\frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} n_{A_K}^o} = \frac{n_{A_i'} - n_{A_i'}^o}{\frac{\nu_{A_i'}}{\nu_{A_K}} n_{A_K}^o} . \qquad \text{(I.2.4)}$$

Utilizarea variabilei „grad de transformare" pentru caracterizarea cantitativă a evoluţiei procesului chimic permite dezvoltarea calculului stoichiometric în formă simplă şi întocmirea sistemului de ecuaţii de bilanţ în formă corespunzătoare utilizării acesteia pentru descrierea cantitativă a procesului. Compoziţia masei de reacţie într-un moment oarecare se va exprima prin mărimile:

$$n_{A_1}, \ldots, n_{A_n}; \qquad n_{A_1'} \ldots, n_{A_m'}; \qquad n_{A_1''}, \ldots, n_{A_s''} .$$

Fiecare component exprimîndu-se prin intermediul următoarelor ecuaţii de bilanţ:

$$n_{A_i} = n_{A_i}^o - \frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} n_{A_K}^o \eta_{A_K}; \quad n_{A_i'} = n_{A_i'}^o + \frac{\nu_{A_i'}}{\nu_{A_K}} n_{A_K}^o \eta_{A_K}.$$

$$n_{A_i''} = n_{A_i''}^o . \qquad \text{(I.2.5)}$$

Numărul total de moli din masa de reacţie la un moment oarecare se exprimă prin ecuaţia de bilanţ:

$$n_T = \sum_1^n n_{A_i}^o + \sum_1^m n_{A_i'}^o + \sum_1^s n_{A_i''}^o - \frac{\sum_1^n \nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} n_{A_K}^o \eta_{A_K} + \frac{\sum_1^m \nu_{A_i'}}{\nu_{A_K}} n_{A_K}^o \eta_{A_K} =$$

$$= n_T^o + \frac{\sum_1^m \nu_{A_i'} - \sum_1^n \nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} n_{A_K}^o \eta_{A_K} . \qquad \text{(I.2.6)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația (I.2.6) se poate scrie și sub forma:

$$n_T = n_T^o \left(1 + \frac{\sum_1^m \nu_{A_i'} - \sum_1^n \nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} \frac{n_{A_K}^o}{n_T^o} \eta_{A_K} \right) = n_T^o (1 + \alpha \eta_{A_K}). \qquad (I.2.7)$$

Înlocuind numărul de moli prin masă ecuația (I.2.4), devine:

$$\eta_{A_K} = \frac{m_{A_K}^o - m_{A_K}}{m_{A_K}^o} = \frac{m_{A_i}^o - m_{A_i}}{\frac{M_{A_i}}{M_{A_K}} \frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} m_{A_K}^o} = \frac{m_{A_i'} - m_{A_i'}^o}{\frac{M_{A_i'}}{M_{A_K}} \frac{\nu_{A_i'}}{\nu_{A_K}} m_{A_K}^o}. \qquad (I.2.8)$$

Compoziția masei de reacție într-un moment oarecare se va putea exprima și prin relația:

$$m_{A_1}, \ldots, m_{A_n}; m_{A_1'}, \ldots, m_{A_m'}; m_{A_1''}, \ldots, m_{A_s''}.$$

Masa unui component se exprimă prin ecuațiile de bilanț:

$$m_{A_i} = m_{A_i}^o - \frac{M_{A_i}}{M_{A_K}} \frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} m_{A_K}^o \eta_{A_K}; \quad m_{A_i'} = m_{A_i'}^o + \frac{M_{A_i'}}{M_{A_K}} \frac{\nu_{A_i'}}{\nu_{A_K}} m_{A_K}^o \eta_{A_K}.$$
$$m_{A_i''} = m_{A_i''}^o \qquad (I.2.9.)$$

Masa totală a masei de reacție obținută din bilanț se exprimă prin relația:

$$m_T = m_T^o + \frac{\sum_1^m M_{A_i'} \nu_{A_i'} - \sum_1^n M_{A_i} \nu_{A_i}}{M_{A_K} \nu_{A_K}} m_{A_K}^o \eta_{A_K}, \qquad (I.2.10.)$$

sau:

$$m_T = m_T^o \left(1 + \frac{\sum_1^m M_{A_i'} \nu_{A_i'} - \sum_1^n M_{A_i} \nu_{A_i}}{M_{A_K} \nu_{A_K}} \frac{m_{A_K}^o}{m_T^o} \eta_{A_K} \right) = m_T^o (1 + \bar{\alpha} \eta_{A_K}).$$

În cazuri rare se folosește gradul de transformare al reactantului A_K definit prin relația:

$$\eta'_{A_K} = \frac{n_{A_K}^o - n_{A_K}}{m_T}. \qquad (I.2.11)$$

Între cele două moduri de exprimare a gradului de transformare a reactantului A_K există relația:

$$\eta'_{A_K} = \frac{m_{A_K}^o}{m_T} \eta_{A_K}. \qquad (I.2.12)$$

Pentru a exprima compoziția prin intermediul volumelor parțiale se notează cu V_{A_i} volumul parțial al componentului A_i și cu $V_M^{A_i}$ volumul parțial molar al aceluiași component. Folosind aceste notații se poate scrie:

$$V_{A_i} = n_{A_i} V_M^{A_i}.$$

Masa de reacție inițială este exprimată prin mărimile:

$$V^o_{A_1}, \ldots, V^o_{A_n}; V^o_{A'_1}, \ldots, V^o_{A'_m}; V^o_{A''_1}, \ldots V^o_{A''_s}.$$

Volumul total al masei de reacție în momentul inițial se exprimă prin relația:

$$V^o_T = V^o_{A_1} + \ldots + V^o_{A_n} + V^o_{A'_1} + \ldots + V^o_{A'_m} + V^o_{A''_1} + \ldots + V^o_{A''_s} =$$

$$= \sum_1^n V^o_{A_i} + \sum_1^m V^o_{A'_i} + \sum_1^s V^o_{A''_i}. \qquad \text{(I.2.13)}$$

Înlocuind numărul de moli prin volume, ecuația (I.2.4) devine:

$$\eta_{A_K} = \frac{V^o_{A_K} - V_{A_K}}{V^o_{A_K}} = \frac{V_M^{A_K}}{V_M^{A_i}} \frac{V^o_{A_i} - V_{A_i}}{\frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} V^o_{A_K}} = \frac{V_M^{A_K}}{V_M^{A'_i}} \frac{V_{A'_i} - V^o_{A'_i}}{\frac{\nu_{A'_i}}{\nu_{A_K}} V^o_{A_K}}. \qquad \text{(I.2.14)}$$

De aici:

$$V_{A_i} = V^o_{A_i} - \frac{V_M^{A_i}}{V_M^{A_K}} \cdot \frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} V^o_{A_K} \eta_{A_K}; \; V_{A'_i} = V^o_{A'_i} + \frac{V_M^{A'_i}}{V_M^{A_K}} \frac{\nu_{A'_i}}{\nu_{A_K}} V^o_{A_K} \eta_{A_K},$$

$$V_{A''_i} = V^o_{A''_i}. \qquad \text{(I.2.15)}$$

Volumul total al masei de reacție într-un moment oarecare se va exprima prin relația:

$$V_T = V^o_T + \frac{\sum_1^m V_M^{A'_i} \nu_{A'_i} - \sum_1^n V_M^{A_i} \nu_{A_i}}{V_M^{A_K} \nu_{A_K}} V^o_{A_K} \eta_{A_K}, \qquad \text{(I.2.16)}$$

sau:

$$V_T = V^o_T \left(1 + \frac{\sum_1^m V_M^{A'_i} \nu_{A'_i} - \sum_1^n V_M^{A_i} \nu_{A_i}}{V_M^{A_K} \nu_{A_K}} \frac{V^o_{A_K}}{V^o_T} \eta_{A_K} \right) = V^o_T (1 + \bar{\bar{\alpha}} \eta_{A_K}).$$

În cazul cînd masa de reacție gazoasă se comportă ca un gaz ideal se obține relația simplificată:

$$V_T = V^o_T + \frac{\sum_1^m \nu_{A'_i} - \sum_1^n \nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} V^o_{A_K} \eta_{A_K},$$

Scanned with OKEN Scanner

sau:

$$V_T = V_T^o \left(1 + \frac{\sum_1^m \nu_{A_i'} - \sum_1^n \nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} \frac{n_{A_K}^o}{n_T^o} \eta_{A_K} \right) = V_T^o (1 + \alpha \eta_{A_K}). \qquad \text{(I.2.17)}$$

De multe ori se preferă folosirea, în locul gradului de transformare A_K, a gradului de avansare a reacției ζ, mărime independentă de component și care se definește prin relațiile:

$$\zeta = \frac{n_{A_i}^o - n_{A_i}}{\nu_{A_i}} = \frac{n_{A_i'} - n_{A_i'}^o}{\nu_{A_i'}}. \qquad \text{(I.2.18)}$$

Între gradul de transformare și gradul de avansare există următoarea relație de legătură:

$$\zeta = \frac{n_{A_K}^o}{\nu_{A_K}} \eta_{A_K}. \qquad \text{(I.2.19)}$$

Ecuațiile de bilanț se pot scrie și sub forma:

$$n_{A_i} = n_{A_i}^o - \nu_{A_i}\zeta; \quad n_{A_i'} = n_{A_i'}^o + \nu_{A_i'}\zeta, \qquad \text{(I.2.20)}$$

sau, în formă generală:

$$n_{A_i} = n_{A_i}^o + \nu_{A_i}\zeta.$$

Pentru produsele de reacție corespunde semnul (+), iar pentru reactanți (−). Deși folosirea gradului de avansare a reacției apare ca fiind mai rațională, există totuși multe cazuri concrete, în care, întocmirea bilanțurilor prin intermediul gradului de transformare η_{A_K} este mai semnificativă și chiar mai comodă. Din această cauză se folosește în acest manual, în special, gradul de transformare al reactantului valoros, η_{A_K}.

2.2.2.3. Compoziția exprimată prin mărimi intensive

Pentru exprimarea compoziției prin mărimi intensive, se înlocuiește numărul de moli prin mărimea intensivă considerată. Astfel, în vederea exprimării compoziției în fracții molare, $x_{A_K} = n_{A_K}/n_T$, relațiile devin:

$$x_{A_1}^o, \ldots, x_{A_n}^o; \quad x_{A_i'}^o, \ldots, x_{A_m'}^o; \quad x_{A_1''}^o, \ldots, x_{A_s''}^o,$$

și:

$$x_{A_1}, \ldots, x_{A_n}; \quad x_{A_1'}, \ldots, x_{A_m'}; \quad x_{A_1''}, \ldots, x_{A_s''}.$$

Ecuaţia (I.2.4) se poate scrie în forma:

$$\eta_{A_K} = \frac{x^0_{A_K} - x_{A_K}}{x^0_{A_K} - \alpha x_{A_K}} = \frac{x^0_{A_i} - x_{A_i}}{\frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} x^0_{A_K} + \alpha x_{A_i}} = \frac{x_{A'_i} - x^0_{A'_i}}{\frac{\nu_{A'_i}}{\nu_{A_K}} x^0_{A_K} - \alpha x_{A'_i}}.$$

De aici ecuaţiile:

$$x_{A_i} = \frac{x^0_{A_i} - \frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} x^0_{A_K} \eta_{A_K}}{1 + \alpha\eta_{A_K}}; \quad x_{A'_i} = \frac{x^0_{A'_i} + \frac{\nu_{A'_i}}{\nu_{A_K}} x^0_{A_K} \eta_{A_K}}{1 + \alpha\eta_{A_K}}; \quad x_{A''_i} = \frac{x^0_{A''_i}}{1 + \alpha\eta_{A_K}}. \tag{I.2.21}$$

Dacă se notează $1/1 + \alpha\eta_{A_K} = \beta$, ecuaţiile (I.2.21) devin:

$$x_{A_i} = \left(x^0_{A_i} - \frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} x^0_{A_K} \eta_{A_K}\right)\beta; \quad x_{A'_i} = \left(x^0_{A'_i} + \frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} x^0_{A_K} \eta_{A_K}\right)\beta;$$

$$x_{A''_i} = x^0_{A''_i}\beta.$$

Dacă numărul de moli rămîne constant în timpul transformării, ecuaţiile (I.2.21) se simplifică căpătînd formele:

$$x_{A_i} = x^0_{A_i} - \frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} x^0_{A_K} \eta_{A_K}; \quad x_{A'_i} = x^0_{A'_i} + \frac{\nu_{A'_i}}{\nu_{A_K}} x^0_{A_K} \eta_{A_K}; \quad x_{A''_i} = x^0_{A''_i}.$$

Exprimînd compoziţia în fracţii de masă, $\bar{x}_{A_K} = m_{A_K}/m_T$, se obţin relaţii similare:

$$\bar{x}_{A_i} = \left(\bar{x}^0_{A_i} - \frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} \frac{M_{A_i}}{M_{A_K}} \cdot \bar{x}^0_{A_K} \eta_{A_K}\right)\beta; \quad \bar{x}_{A'_i} = \left(\bar{x}^0_{A'_i} + \frac{\nu_{A'_i}}{\nu_{A_K}} \frac{M_{A'_i}}{M_{A_K}} \cdot \bar{x}^0_{A_K} \eta_{A_K}\right)\beta;$$

$$\bar{x}_{A''_i} = \bar{x}^0_{A''_i} \cdot \beta. \tag{I.2.22}$$

Exprimînd compoziţia în concentraţii molare de tipul $C_{A_K} = n_{A_K}/V$, ecuaţia (I.2.4) capătă forma:

$$\eta_{A_K} = \frac{C^0_{A_i} - C_{A_i}}{\frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} C^0_{A_K} + \alpha C_{A_i}} = \frac{C_{A'_i} - C^0_{A'_i}}{\frac{\nu_{A'_i}}{\nu_{A_K}} C^0_{A_K} - \alpha C_{A_i}}. \tag{I.2.23}$$

De aici

$$C_{A_i} = \left(C^o_{A_i} - \frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} C^o_{A_K} \eta_{A_K}\right)\beta\,; \quad C_{A'_i} = \left(C^o_{A'_i} + \frac{\nu_{A'_i}}{\nu_{A_K}} C^o_{A_K} \cdot \eta_{A_K}\right)\beta\,;$$

$$C_{A''_i} = C^o_{A''_i}\beta. \qquad \text{(I.2.24)}$$

Exprimînd compoziţia prin rapoarte molare de tipul $\dot{x}_{A_i} = \frac{n_{A_i}}{n_{A_K}}$ şi $\dot{x}_{A'_i} = \frac{n_{A'_i}}{n_{A_K}}$ ecuaţia (I.2.4) ajunge la forma:

$$\eta_{A_K} = \frac{\dot{x}^o_{A_i} - \dot{x}_{A_i}}{\frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} - \dot{x}_{A_i}} = \frac{\dot{x}_{A'_i} - \dot{x}^o_{A'_i}}{\frac{\nu_{A'_i}}{\nu_{A_K}} + \dot{x}_{A'_i}}.$$

De aici,

$$\dot{x}_{A_i} = \dot{x}^o_{A_i} - \left(\frac{\nu_{A_i}}{\nu_{A_K}} - \dot{x}_{A_i}\right)\eta_{A_K}\,; \quad \dot{x}_{A'_i} = \dot{x}^o_{A'_i} + \left(\frac{\nu_{A'_i}}{\nu_{A_K}} + \dot{x}_{A'_i}\right)\eta_{A_K}\,;$$

$$\dot{x}_{A''_i} = \dot{x}^o_{A''_i}. \qquad \text{(I.2.25)}$$

2.2.3. Compoziţia chimică a masei de reacţie în cazul definirii prin mai multe ecuaţii stoichiometrice independente

2.2.3.1. Notaţii şi simboluri

În cazul cînd în masa de reacţie au loc mai multe reacţii independente, ecuaţiile acestora se scriu sub forma generală:

$$\nu_{A_{11}}A_{11} + \ldots + \nu_{A_{1n}}A_{1n} = \nu_{A'_{11}}A'_{11} + \ldots + \nu_{A'_{1m}}A'_{1m}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\nu_{A_{j_1}}A_{j1} + \ldots + \nu_{A_{jn}}A_{jn} = \nu_{A'_{j_1}}A'_{j1} + \ldots + \nu_{A'_{jm}}A'_{jm}$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\nu_{A_{R_1}}A_{R1} + \ldots + \nu_{ARn}A_{Rn} = \nu_{A'_{R_1}}A'_{R1} + \ldots + \nu_{A'_{Rm}}A'_{Rm}$$

Acest sistem de ecuaţii se poate reprezenta şi prin intermediul relaţiilor:

$$\sum_{i=1}^{n} \nu_{A_{ji}}A_{ji} = \sum_{i=1}^{m} \nu_{A'_{ji}}A'_{ji}, \qquad (j = 1, \ldots, R).$$

sau,

$$\sum_{i=1}^{p} \nu_{A_{ji}}A_{ji} = 0. \qquad (j = 1, \ldots, R).$$

Scanned with OKEN Scanner

2.2.3.2. Compoziția exprimată în mărimi extensive

Compoziția masei de reacție inițială exprimată în număr de moli este dată, de această dată, prin relații care iau în considerație existența mai multor reacții. Astfel, în cazul existenței unui număr R de reacții, relațiile au forma:

$$\overset{o}{n}_{A_{11}}, \ldots, \overset{o}{n}_{A_{1n}};\ \overset{o}{n}_{A'_{11}}, \ldots, \overset{o}{n}_{A'_{1m}};$$
$$\cdots\cdots\cdots\ \overset{o}{n}_{A''_1}, \ldots, \overset{o}{n}_{A''_s}$$
$$\overset{o}{n}_{A_{R1}}, \ldots, \overset{o}{n}_{A_{Rn}};\ \overset{o}{n}_{A'_{R1}}, \ldots, \overset{o}{n}_{A'_{Rm}}.$$

Numărul de moli din fiecare component care participă în reacții $A_1, \ldots, A_n$; $A'_1, \ldots, A'_m$ — este dat prin:

$$\left[\overset{o}{n}_{A_1} = \sum_{j=1}^{R} \overset{o}{n}_{A_{j1}}\right] \cdots \left[\overset{o}{n}_{A_n} = \sum_{j=1}^{R} \overset{o}{n}_{A_{jn}}\right];\ \left[\overset{o}{n}_{A'_1} = \sum_{j=1}^{R} n_{A'_{j1}}\right] \cdots \left[\overset{o}{n}_{A'_m} = \sum_{j=1}^{R} \overset{o}{n}_{A'_{jm}}\right].$$

Numărul total de moli din masa de reacție este dat prin:

$$\overset{o}{n}_T = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{R} \overset{o}{n}_{A_{ji}} + \sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{R} \overset{o}{n}_{A'_{ji}} + \sum_{i=1}^{s} \overset{o}{n}_{A''_{ji}}. \tag{I.2.26}$$

Pentru a exprima compoziția masei de reacție la un moment oarecare se face apel, de această dată, la gradul de transformare al reactantului A_K pentru fiecare reacție în parte:

$$\eta_{A_{jK}} = \frac{\overset{o}{n}_{A_{jK}} - n_{A_{jK}}}{\overset{o}{n}_{A_{jK}}} = \frac{\overset{o}{n}_{A_{ji}} - n_{A_{ji}}}{\frac{\nu_{A_{ji}}}{\nu_{A_{jK}}}\overset{o}{n}_{A_{jK}}} = \frac{n_{A'_{ji}} - \overset{o}{n}_{A'_{ji}}}{\frac{\nu_{A'_{ji}}}{\nu_{A_{jK}}}\overset{o}{n}_{A_{jK}}}. \tag{I.2.27}$$

Compoziția într-un moment oarecare va fi dată prin:

$$n_{A_{11}}, \ldots, n_{A_{1n}};\ n_{A'_{11}}, \ldots, n_{A'_{1m}};$$
$$\cdots\cdots\cdots\ n_{A''_1}, \ldots, n_{A''_s}$$
$$n_{A_{R1}}, \ldots, n_{A_{Rn}};\ n_{A'_{R1}}, \ldots, n_{A'_{Rm}};$$

Ecuațiile de bilanț ale acestor componente vor avea forma:

$$n_{A_{jK}} = \overset{o}{n}_{A_{jK}}(1 - \eta_{A_{jK}});\quad n_{A_{ji}} = \overset{o}{n}_{A_{ji}} - \frac{\nu_{A_{ji}}}{\nu_{A_{jK}}}\overset{o}{n}_{A_{jK}}\eta_{A_{jK}},$$

$$n_{A'_{ji}} = \overset{o}{n}_{A'_{ji}} + \frac{\nu_{A'_{ji}}}{\nu_{A_{jK}}}\overset{o}{n}_{A_{jK}}\eta_{A_{jK}};\quad n_{A''_{ji}} = \overset{o}{n}_{A''_{ji}}. \tag{I.2.28}$$

De asemenea :

$$n_{A_i} = \sum_{j=1}^{R} n_{A_{ji}} = \sum_{j=1}^{R} n^o_{A_{ji}} - \sum_{j=1}^{R} \frac{\nu_{A_{ji}}}{\nu_{A_{jK}}} n^o_{A_{jK}} \eta_{A_{jK}} =$$

$$= n^o_{A_i} - \sum_{j=1}^{R} \frac{\nu_{A'_{ji}}}{\nu_{A_{jK}}} n^o_{A_{jK}} \eta_{A_{jK}}$$

$$n_{A'_i} = n^o_{A'_i} + \sum_{j=1}^{R} \frac{\nu_{A'_{ji}}}{\nu_{A_{jK}}} n^o_{A_{jK}} \eta_{A_{jK}}. \qquad \text{(I.2.29)}$$

Numărul total de moli este exprimat prin relaţia :

$$n_T = \sum_{i=1}^{n} n_{A_i} + \sum_{i=1}^{m} n_{A'_i} + \sum_{i=1}^{s} n_{A''_i} = \sum_{i=1}^{n} n^o_{A_i} + \sum_{i=1}^{m} n^o_{A'_i} + \sum_{i=1}^{s} n_{A''_i} +$$

$$+ \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{R} \frac{\nu_{A'_{ji}}}{\nu_{A_{jK}}} n^o_{A_{jK}} \eta_{A_{jK}} - \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{R} \frac{\nu_{A_{ji}}}{\nu_{A_{jK}}} n^o_{A_{jK}} \eta_{A_{jK}} =$$

$$= n^o_T + \left(\sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{R} \nu_{A'_{ji}} - \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{R} \nu_{A_{ji}} \right) \frac{n^o_{A_{jK}}}{\nu_{A_{jK}}} \eta_{A_{jK}}, \qquad \text{(I.2.30)}$$

sau :

$$n_T = n^o_T \left[1 + \left(\sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{R} \nu_{A'_{ji}} - \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{R} \nu_{A_{ji}} \right) \frac{n^o_{A_{jK}}}{n^o_T \nu_{A_{jK}}} \eta_{A_{jK}} \right].$$

Prin folosirea gradului de avansare a reacţiei

$$\zeta_j = \frac{n^o_{A_{ji}} - n_{A_{ji}}}{\nu_{A_{ji}}} = \frac{n_{A'_{ji}} - n^o_{A'_{ji}}}{\nu_{A'_{ji}}},$$

se obţin relaţiile următoare.

$$n_{A_{ji}} = n^o_{A_{ji}} - \nu_{A_{ji}} \zeta_j ;$$

$$n_{A'_{ji}} = n^o_{A'_{ji}} + \nu_{A'_{ji}} \zeta_j. \qquad \text{(I.2.31)}$$

Numărul total de moli este dat prin :

$$n_T = n^o_T \left[1 + \left(\sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{R} \nu_{A'_{ji}} - \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{R} \nu_{A_{ji}} \right) \frac{\zeta_j}{n^o_T} \right]. \qquad \text{(I.2.32)}$$

Scanned with OKEN Scanner

2.2.3.3. Compoziția exprimată în mărimi intensive

Compoziția masei de reacție inițiale exprimată în fracții molare este redată prin:

$$x^o_{A_{11}}, \ldots, x^o_{A_{1n}}; \quad x^o_{A'_{11}}, \ldots, x^o_{A'_{1m}}$$

$$\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \; x^o_{A''_1}, \ldots, x^o_{A''_s}$$

$$x^o_{A_{R1}}, \ldots, x^o_{A_{Rn}}; \quad x^o_{A'_{R1}}, \ldots, x^o_{A'_{Rm}}.$$

Compoziția într-un moment oarecare, prin:

$$x_{A_{11}}, \ldots, x_{A_{1n}}; \quad x_{A'_{11}}, \ldots, x_{A'_{1m}}$$

$$\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \; x_{A''_1}, \ldots, x_{A''_s}$$

$$x_{A_{R1}}, \ldots, x_{A_{Rn}}; \quad x_{A'_{R1}}, \ldots, x_{A'_{Rm}}.$$

Prin înlocuirea numărului de moli cu fracția molară, ecuația (I.2.27), devine

$$\eta_{A_{jK}} = \frac{x^o_{A_{ji}} - x_{A_{ji}}}{\dfrac{\nu_{A_{ji}}}{\nu_{A_{jK}}} x^o_{A_{jK}} + \alpha x_{A_{ji}}} = \frac{x_{A'_{ji}} - x^o_{A'_{ji}}}{\dfrac{\nu_{A'_{ji}}}{\nu_{A_{jK}}} x^o_{A'_{jK}} - \alpha x_{A'_{ji}}}.$$

De aici:

$$x_{A_{ji}} = \left(x^o_{A_{ji}} - \frac{\nu_{A_{ji}}}{\nu_{A_{jK}}} x^o_{A_{jK}} \eta_{A_{jK}}\right) \beta, \qquad \text{(I.2.33)}$$

$$x_{A'_{ji}} = \left(x^o_{A'_{ji}} + \frac{\nu_{A'_{ji}}}{\nu_{A_{jK}}} x^o_{A_{jK}} \eta_{A_{jK}}\right) \beta,$$

$$x_{A''_{ji}} = x^o_{A''_{ji}} \beta.$$

2.2.4. Bilanțul real și teoretic de materiale

În tabelul I.2.1, se redă schema simplificată a bilanțului de materiale dintr-un reactor în care se petrece un proces chimic de tipul amestecare moleculară-reacție chimică și include o singură reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul I.2.1

Bilanț de materiale

Materiale intrate			Materiale ieșite	
Subst.	moli	kg	moli	kg.
A_1	$n^o_{A_1}$	$m^o_{A_1}$	$n_{A_1} = n^o_{A_1} - \frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_K}} n^o_{A_K} \eta_{A_K}$	$m_{A_1} = m^o_{A_1} - \frac{M_{A_1}}{M_{A_K}} \frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_K}} m^o_{A_K} \eta_{A_K}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
A_n	$n^o_{A_n}$	$m^o_{A_n}$	$n_{A_n} = n^o_{A_n} - \frac{\nu_{A_n}}{\nu_{A_K}} n^o_{A_K} \eta_{A_K}$	$m_{A_n} = m^o_{A_K} - \frac{M_{A_n}}{M_{A_K}} \frac{\nu_{A_n}}{\nu_{A_K}} m^o_{A_K} \eta_{A_K}$
A'_1	$n^o_{A'_1}$	$m^o_{A'_1}$	$n_{A'_1} = n^o_{A'_1} + \frac{\nu_{A'_1}}{\nu_{A_K}} n^o_{A_K} \eta_{A_K}$	$m_{A'_1} = m^o_{A'_1} + \frac{M_{A'_1}}{M_{A_K}} \frac{\nu_{A'_1}}{\nu_{A_K}} m^o_{A_K} \eta_{A_K}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
A'_m	$n^o_{A'_m}$	$m^o_{A'_m}$	$n_{A'_m} = n^o_{A'_m} + \frac{\nu_{A'_m}}{\nu_{A_K}} n^o_{A_K} \eta_{A_K}$	$m_{A'_m} = m^o_{A'_m} + \frac{M'_{A'_m}}{M_{A_K}} \frac{\nu'_{A'_m}}{\nu_{A_K}} m^o_{A_K} \eta_{A_K}$
A''_1	$n^o_{A''_1}$	$m^o_{A''_1}$	$n^o_{A''_1}$	$m^o_{A''_1}$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
A''_s	$n^o_{A''_s}$	$m^o_{A''_s}$	$n^o_{A''_s}$	$m^o_{A''_s}$
Total	n^o_T	m^o_T	$n_T = n^o_T(1 + \alpha\eta_{A_K})$	$m_T = m^o_T(1 + \alpha\eta_{A_K})$

Pentru trecerea la valori numerice trebuie să se cunoască compoziția inițială sau finală a masei de reacție și gradul de transformare al reactantului valoros η_{A_K}. Bilanțul de materiale poate căpăta forma de bilanț real de materiale în situația în care η_{A_K} reprezintă gradul de transformare la un moment dat și, forma de bilanț teoretic de materiale atunci cînd η_{A_K} reprezintă gradul de transformare la echilibru. Valoarea numerică a gradului de transformare la un moment dat se poate obține prin experimentarea directă și prin calculul cinetic, în timp ce valoarea de echilibru a gradului de transformare se poate obține prin experimentarea directă în condiții corespunzătoare și prin calculul de echilibru. Bilanțul teoretic de materiale permite stabilirea coeficienților de consum teoretici. Întocmirea și compararea bilanțului de materiale real cu cel teoretic este totdeauna necesară și dă indicații prețioase inginerului chimist asupra modului în care este condus procesul.

Scanned with OKEN Scanner

2.2.5. Metoda stabilirii numărului de reacţii independente

S-a arătat că stabilirea numărului de ecuaţii stoichiometrice independente este, de cele mai multe ori, o problemă complexă. Metoda calitativă folosită în acest scop a fost expusă în I.2.1. Într-o anumită etapă de aplicare a acestei metode se poate utiliza şi o metodă cantitativă.

Această din urmă metodă se exemplifică prin exemplul de mai jos.
Se consideră că în masa de reacţie au loc reacţiile:

$$CO + 2H_2 = CH_3OH; \qquad CO_2 + H_2 = CO + H_2O$$

În cele două reacţii participă 5 substanţe. Acestea din urmă se notează:

$$CH_3OH \rightarrow A_1;\ CO \rightarrow A_2;\ H_2 \rightarrow A_3;\ CO_2 \rightarrow A_4;\ H_2O \rightarrow A_5$$

Folosind aceste notaţii cele două reacţii pot fi aduse la forma:

$$A_1 - A_2 - 2A_3 - 0A_4 - 0A_5 = 0.$$
$$0A_1 + A_2 - A_3 - A_4 + A_5 = 0.$$

Coeficienţii stoichiometrici corespunzători sînt:

$$\nu_{A_{11}} = 1,\ \nu_{A_{12}} = -1,\ \nu_{A_{13}} = -2,\ \nu_{A_{14}} = 0,\ \nu_{A_{15}} = 0,$$

$$\nu_{A_{21}} = 0,\ \nu_{A_{22}} = 1,\ \nu_{A_{23}} = -1,\ \nu_{A_{24}} = -1,\ \nu_{A_{25}} = 1.$$

Relaţia

$$\sum_i \nu_{A_i} A_i = 0,$$

rămîne neschimbată, în esenţă, dacă se înmulţeşte cu o constantă diferită de zero. Ca urmare, reacţia $\sum_i \nu_{A_{1i}} A_i = 0$ şi $\sum_i \nu_{A_{2i}} A_i = 0$ pentru care raportul $\nu_{A_{1i}}/\nu_{A_{2i}}$ nu depinde de i, reprezintă una şi aceeaşi reacţie. Se poate spune deci că, în acest caz, se pot găsi astfel de constante λ_1 şi λ_2 încît să fie satisfăcută egalitatea:

$$\lambda_1 \nu_{A_{1i}} + \lambda_2 \nu_{A_{2i}} = 0. \qquad (i = 1, \ldots, p)$$

Dacă nu se găsesc astfel de constante reacţiile sînt independente.

În exemplul considerat se ajunge la $\lambda_1 = 0$ şi $\lambda_2 = 0$ ceea ce înseamnă că cele două ecuaţii sînt ecuaţii stoichiometrice independente. Prin generalizare, se poate afirma că în cazul existenţei a R reacţii individuale, reprezentate prin ecuaţia:

$$\sum_{i=1} \nu_{A_{ji}} A_i = 0. \qquad (i = 1, \ldots, R)$$

Scanned with OKEN Scanner

acestea sînt independente dacă nu putem găsi o constantă pentru care să se îndeplinească egalitatea:

$$\sum_{j=1}^{R} \lambda_j \nu_{j_i} = 0. \qquad (i = 1, \ldots, p)$$

Soluţia se poate obţine şi prin folosirea calculului matricial.

2.2.6. Bilanţul termic

Bilanţul termic în regim adiabatic are forma cunoscută:

$$m_T^o C_p^o T^o + n_{A_K}^o \Delta_R H \eta_{A_K} = m_T C_p T. \qquad (I.2.34)$$

Ţinînd seama de bilanţul de masă, această ecuaţie poate suferi următoarele transformări:

$$m_T^o(1 + \bar{\alpha}\eta_{A_K})\, C_p T - m_T^o C_p^o T = n_{A_K}^o \bar{\Delta_R} H \eta_{A_K},$$

$$(1 + \bar{\alpha}\eta_{A_K}) C_p T - C_p^o T^o = \frac{\bar{x}_{A_K}^o}{M_{A_K}} \bar{\Delta_R} H \cdot \eta_{A_K}.$$

C_p^o, C_p — reprezintă căldura specifică a masei de reacţie la intrarea şi la ieşirea din reactor.

Bilanţul poate fi alcătuit plecînd de la compoziţia iniţială şi finală a masei de reacţie. Astfel, în cazul cînd masa de reacţie este definită printr-o singură ecuaţie stoichiometrică şi se poate aplica regula aditivităţii, entalpia masei de reacţie iniţială exprimîndu-se prin relaţia:

$$(\Delta H)_{m.\,de\,r.}^o = (\Delta H)_{A_1}^o + \ldots + (\Delta H)_{A_n}^o + (\Delta H)_{A'1}^o + \ldots + (\Delta H)_{A'_m}^o + \\ + (\Delta H)_{A_1''}^o + \ldots + (\Delta H)_{A_s''}^o. \qquad (I.2.35)$$

şi deoarece:

$$(\Delta H)_{A_i}^o = n_{A_i}^o \int_{273}^{T} C_{p_{A_i}} \mathrm{d}T,$$

ecuaţia (I.2.35) poate fi scrisă sub forma:

$$(\Delta H)_{m,de\,r.}^o = \sum_1^n n_{A_i}^o \int_{273}^{T} C_{p\,A_i} \mathrm{d}T + \sum_1^m n_{A_i'}^o \int_{273}^{T} C_{p\,A_i'} \mathrm{d}T + \sum_1^s n_{A_i''}^o \int_{273}^{T} C_{p\,A_i''} \mathrm{d}T.$$

Entalpia masei finale de reacţie se exprimă printr-o relaţie similară:

$$(\Delta H)_{m.\,de\,r.} = (\Delta H)_{A_1} + \ldots + (\Delta H)_{A_n} + (\Delta H)_{A'_1} + \ldots + (\Delta H)_{A'_m} + \\ + (\Delta H)_{A''_1} + \ldots + (\Delta H)_{A''_s}.$$

De aici:

$$(\Delta H)_{m.\,de\,r.} = (\Delta H)^{o}_{m.\,de\,r.} + \sum_{1}^{n} n^{o}_{A_i} \int_{T_0}^{T} C_{pA_i}\,dT + \sum_{1}^{m} n^{o}_{A'_i} \int_{T_0}^{T} C_{pA'_i}\,dT + \\ + \sum_{1}^{s} n^{o}_{A''_i} \int_{T_0}^{T} C_{pA''_i}\,dT + \frac{n^{o}_{A_K}\eta_{A_K}}{\nu_{A_K}} \left[\sum_{1}^{m} \nu_{A'_i} \int_{273}^{T} C_{pA'_i}\,dT - \sum_{1}^{n} \nu_{A_i} \int_{273}^{T} C_{pA_i}\,dT \right]. \tag{I.2.36}$$

Ecuaţia bilanţului termic în regim adiabatic scrisă sub forma:

$$(\Delta H)^{o}_{m.\,de\,r.} + n^{o}_{A_K}\,\Delta_R H^{o}_T \eta_{A_K} = (\Delta H)_{m.\,de\,r.},$$

devine:

$$n^{o}_{A_K}\,\Delta_R H^{o}_T \eta_{A_K} = \sum_{1}^{n} n^{o}_{A_i} \int_{T_0}^{T} C_{pA_i}\,dT + \sum_{1}^{m} n^{o}_{A'_i} \int_{T_0}^{T} C_{pA'_i}\,dT + \sum_{1}^{s} n^{o}_{A''_i} \int_{T_0}^{T} C_{pA''_i}\,dT + \\ + \frac{n^{o}_{A_K}\eta_{A_K}}{\nu_{A_K}} \left[\sum_{1}^{m} \nu_{A'_i} \int_{273}^{T} C_{pA'_i}\,dT - \sum_{1}^{n} \nu_{A_i} \int_{273}^{T} C_{pA_i}\,dT \right]. \tag{I.2.37}$$

2.2.7. Bilanţul de energie

Masa de reacţie schimbă energie cu mediul exterior prin căldură şi lucru mecanic. În conformitate cu principiul întîi al termodinamicii se poate scrie:

$$\Delta E_{m.\,ex} = \Delta E_{m.\,de\,r.} \tag{I.2.38}$$

(variaţia energiei mediului exterior este egală cu variaţia energiei masei de reacţie)

Deoarece:

şi

$$\Delta E_{m\cdot ex} = Q - L$$

$\Delta E_{m\,de\,r.} = \Delta E_p + \Delta E_c + \Delta E_i$ (variaţia energiei potenţiale ΔE_p, a energiei cinetice ΔE_c şi a energiei interne ΔE_i),

ecuația (I.2.38) devine:

$$Q - L = \Delta E_p + \Delta E_c + \Delta E_i = \Delta E_{m\cdot de\,r}, \qquad \text{(I.2.39)}$$

Pentru concretizarea relației se consideră reactorul din figura I.2.2. Prin referire la acesta se poate scrie relația:

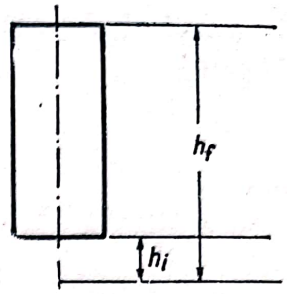


Fig. I.2.2. — Schema de principiu a unui reactor.

$$\Delta E_p^G = m_T g(h_f - h_i) = \rho V_T g(h_f - h_i),$$

pentru variația energiei mecanice potențiale în cîmpul gravitațional și

$$\Delta E_p^h = V_T(P_f - P_i),$$

pentru variația în cîmpul hidrostatic.

Deoarece:

$$\Delta E_p = \Delta E_p^G + \Delta E_p^h = \rho V_T g \Delta h + V_T \Delta P,$$

și

$$\Delta E_c = m_T \frac{w_f^2 - w_i^2}{2} = m_T \frac{\Delta w^2}{2},$$

ecuația (I.2.39) poate fi scrisă sub forma:

$$\Delta E_{m\cdot de\,r} = m_T g \Delta h + \frac{m_T}{\rho_T} \Delta P + m_T \frac{\Delta w^2}{2} + \Delta E_i. \qquad \text{(I.2.40)}$$

Într-un reactor discontinuu cu masa de reacție imobilă, se poate neglija variația energiei mecanice și, ca urmare, ecuația (I.2.40) capătă forma:

$$\Delta E_{m\cdot de\,r} = \Delta E_i = Q - L.$$

Într-un reactor continuu variază, în general, atît energia mecanică, cît și cea internă. Ecuația (I.2.40) se poate transforma astfel

$$\Delta E_{m\cdot de\,r} = \Delta E_i + \Delta(VP) + m_T \frac{\Delta w^2}{2} + m_T g \Delta h,$$

sau:

$$\Delta E_{m\cdot de\,r} = \Delta H + m_T g \Delta h + m_T \frac{\Delta w^2}{2}.$$

Variația energiei masei de reacție pe unitatea de masă ($\dot{\Delta} E_{m\cdot de\,r}$) este exprimată prin relația:

$$\dot{\Delta} E_{m\cdot de\,r} = \dot{\Delta} H + g \Delta h + \frac{w^2}{2} = \dot{Q} - \dot{L}.$$

În cazul cînd poate fi neglijată variaţia energiei interne, ecuaţia (I.2.40) devine:

$$\Delta E_{m\cdot der} = m_T g \Delta h + \frac{m_T}{\rho_T} \Delta P + m_T \frac{w^2}{2}$$

sau

$$\frac{\Delta E_{m\cdot der}}{m_T \cdot g} = \Delta h + \frac{\Delta P}{\rho \cdot g} + \frac{w^2}{2g}. \qquad (I.2.41)$$

Această relaţie (I.2.41) este cunoscuta ecuaţie B e r n o u l l i, care reprezintă bilanţul de energie mecanică.

2.3. CERCETAREA TERMODINAMICĂ A PROCESULUI

2.3.1. Corelarea proprietăţilor masei de reacţie

2.3.1.1. Numărul de proprietăţi de care depinde o proprietate dată

Valorile numerice ale proprietăţilor masei de reacţie sînt necesare în întocmirea bilanţurilor, ca şi în oricare alt calcul de inginerie chimică. Precizarea naturii proprietăţilor masei de reacţie, care interesează acest domeniu al tehnicii şi a modului de determinare a acestor proprietăţi reprezintă o problemă importantă. Proprietăţile care interesează în primul rînd domeniul ingineriei chimice sînt proprietăţile termodinamice ale unei faze, în cantitate suficient de mare pentru a neglija influenţa suprafeţei de contact şi care se găseşte în condiţiile corespunzătoare numai schimbului energetic cu mediul exterior.

Proprietăţile de această natură, frecvent întîlnite în calculele referitoare la procesul fizic sau chimic industrial, sînt: temperatura (T), presiunea (P), volumul (V), densitatea (ρ) capacitatea calorică (C_p), entalpia (H), entropia (S), entalpia liberă (G), viscozitatea (μ), conductibilitatea termică (λ_T), coeficientul de difuzie (D). Valoarea numerică a oricăreia dintre aceste proprietăţi depinde de celelalte proprietăţi ale fazei, respectiv ale masei de reacţie monofazice. Starea termodinamică a unui sistem oarecare reprezintă, cum se ştie, totalitatea proprietăţilor lui termodinamice intensive. Termodinamica, ca teorie a experienţei, demonstrează că această stare poate fi univoc determinată numai printr-un număr relativ restrîns de proprietăţi. Acestea, numite obişnuit parametrii independenţi, se aleg de obicei dintre parametrii fundamentali de stare, adică dintre proprietăţile care se pot măsura direct şi se pot exprima în valori absolute. În condiţiile desfăşurării izobare a procesului chimic, acestea sînt: temperatura, presiunea şi compoziţia masei de reacţie.

Scanned with OKEN Scanner

Numărul parametrilor independenți (L) de care depinde o proprietate oarecare (Z) a sistemului monofazic considerat, se determină prin intermediul unei relații dedusă din legea fazelor:

$$L = C + 1$$

Mărimea C din această relație reprezintă numărul total de componente ale sistemului monofazic considerat. Pe această bază, se ajunge la concluzia că o proprietate oarecare Z a sistemului, alcătuit din m componente, este univoc determinată printr-un număr de parametri independenți, în conformitate cu relația funcțională:

$$Z = f(P,\ T,\ x_{A_1},\ \ldots,\ x_{A_{m-1}}).$$

2.3.1.2. Corelarea datelor experimentale asupra variației proprietății cu temperatura și presiunea

Valorile numerice ale proprietăților menționate mai sus, cu excepția funcțiilor termodinamice H, S și G, pot fi determinate prin experimentare directă. Datele experimentale se corelează sub formă de tabele, diagrame și ecuații empirice. Unele dintre proprietățile măsurabile pot fi determinate și prin calcul, ca și funcțiile termodinamice, sau prin intermediul valorilor numerice ale altor proprietăți. Pentru un astfel de calcul se pleacă, de exemplu în cazul sistemului binar, de la relația funcțională

$$Z = f(P,\ T,\ x_{A_1}),$$

și de la diferențiala totală corespunzătoare:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{P,x_{A_1}} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_{T,x_{A_1}} dP + \left(\frac{\partial Z}{\partial x_{A_1}}\right)_{P,T} dx_{A_1}. \qquad (I.2.42)$$

Se măsoară direct proprietatea exprimată prin coeficienții de forma $\partial Z/dT$ și valoarea numerică a proprietății Z se calculează prin intermediul relației date.

Datele experimentale care exprimă variația unei proprietăți oarecare cu temperatura, menținînd ceilalți parametrii independenți la valori constante, se generalizează frecvent sub forma ecuațiilor empirice. Pentru obținerea acestora se folosește de cele mai multe ori o dezvoltare în serie Mac-Laurin:

$$Z = a + bT + cT^2 + \ldots$$

Pe baza datelor experimentale asupra variației proprietății Z cu temperatura, se calculează valorile constantelor a, b, c, ... prin metoda celor mai mici pătrate sau printr-o altă metodă cunoscută din domeniul calculului probabilităților, se fixează intervalul de temperatură în care este valabilă ecuația și se tabelează valorile constantelor.

Scanned with OKEN Scanner

Proprietatea Z din ecuaţia (I.2.42) este obişnuit un coeficient termic. Astfel, entalpia unui sistem monofazic şi monocomponent la $P = ct$ se calculează, cum se ştie, prin intermediul relaţiilor:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_P dT = (a + bT + cT^2)dT,$$

$$H_T^o - H_{273}^o = H_T^o = \int_{273}^{T} a + bT + cT^2)dT.$$

De asemenea, din relaţiile:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \text{ şi } \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

se poate ajunge, prin integrare şi dezvoltare în serie a termenului $e^{\alpha(T-273)}$ la ecuaţia empirică de forma:

$$V = V_0(1 + aT + bT^2 + \ldots).$$

Pentru un interval de temperatură, în care coeficientul termic α rămîne practic constant, se poate folosi ecuaţia finală sub forma:

$$V = V_0[1 + \alpha(T - 273)].$$

Prin relaţii de acest fel se reprezintă de exemplu, variaţia volumului specific, a masei specifice, a viscozităţii cu temperatura. Astfel, variaţia volumului specific al acidului sulfuric lichid cu temperatura este dată prin relaţia:

$$V = 0{,}5400 \cdot 10^{-3}(0{,}8844 - 1{,}61 \cdot 10^{-5} \cdot T + 25{,}226 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 3{,}7 \cdot 10^{-9} \cdot T^3), \text{ m}^3/\text{kg},$$

Variaţia volumului specific al aerului cu temperatura este dată prin relaţia:

$$V = 0{,}7735 + 2{,}8395 \cdot 10^{-3}(T - 273), \text{ m}^3/\text{kg}$$

Variaţia densităţii hidroxidului de sodiu lichid cu temperatura este dată prin relaţia:

$$\rho = 1746 \cdot [1 - 2{,}74 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 273)], \text{ kg/m}^3$$

Datele experimentale asupra variaţiei viscozităţii, conductibilităţii termice, electrice, etc. cu temperatura se generalizează prin ecuaţii empirice asemănătoare. Astfel, variaţia viscozităţii bioxidului de sulf cu temperatura este dată prin relaţia:

$$\eta = 1{,}162 \cdot 10^{-5} + 4{,}7 \cdot 10^{-7} \cdot (T - 273) \text{ N.S./m}^2,$$

iar variaţia conductibilităţii termice a aerului este dată prin relaţia:

$$\lambda = 2{,}01 \cdot 10^{-2} + 6{,}7 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 273), \text{ w/m} \cdot \text{grd}.$$

Pentru aceste din urmă proprietăţi se folosesc, în unele cazuri, în afara ecuaţiilor de acest tip şi relaţii de tipul ecuaţiilor exponenţiale.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a se putea calcula variaţia unei proprietăţi cu presiunea, ceilalţi parametri independenţi fiind menţinuţi fiecare la o valoare constantă, se efectuează, în general, experienţe directe pentru obţinerea valorilor numerice ale proprietăţilor $P-V-T$. Acestea se referă obişnuit la gaze, ca de exemplu, cele întîlnite în industria amoniacului, ureei, metanolului, acidului azotic. Rezultatele experimentale se corelează atît sub forma diagramelor, cît şi a ecuaţiilor empirice. Acestea din urmă se redau în forme diferite. Aşa sînt de exemplu ecuaţiile empirice de stare indicate sub forma unei serii de puteri ale presiunii sau volumului:

$$PV = A + BP + CP^2 + \ldots$$

$$PV = a + bV^{-1} + CV^{-2} + \ldots$$

Coeficienţii acestor ecuaţii, caracteristici pentru fiecare gaz concret, sînt funcţii de temperatură. La presiuni mari se recomandă folosirea ecuaţiei empirice

$$PV = A' + B'P + CT,$$

care corespunde variaţiei liniare a izotermelor $PV = f(P)$ şi a izobarelor $PV = \varphi(T)$.

De cele mai multe ori ecuaţiile empirice, referitoare la gaze, întîlnite în industria anorganică, sînt redate sub forma cunoscutelor ecuaţii de stare ale gazului real: ecuaţia Van der Waals, ecuaţia D. Berthelot, ecuaţia Beattie-Bridgman, etc.

O parte din cele peste 150 ecuaţii de acest fel se bazează pe consideraţii teoretice, cele mai multe reprezintă însă generalizarea datelor experimentale directe.

Calculul pe baza ecuaţiilor empirice înseamnă, de fapt, alegerea celei mai convenabile ecuaţii pentru cazul considerat şi rezolvarea acesteia în conformitate cu datele problemei. Dificultăţile, legate de timpul lung necesar pentru rezolvarea acestor ecuaţii, sînt înlăturate în prezent prin folosirea maşinilor electronice de calcul. Din această cauză acest tip de ecuaţii este mult mai folosit în ultima vreme.

În trecut au fost mult folosite în calculele tehnice din industria anorganică ecuaţiile empirice de stare redate în formele:

$$PV = ZRT, \tag{I.2.43}$$

$$PV = Z'(PV)_0. \tag{I.2.44}$$

$$\alpha = \frac{RT}{P} - V = V\left(\frac{RT}{PV} - 1\right) = V\left(\frac{1}{Z} - 1\right),$$

$$\Delta = V\left(\frac{PV}{RT} - 1\right) = V(Z - 1) = -\alpha Z.$$

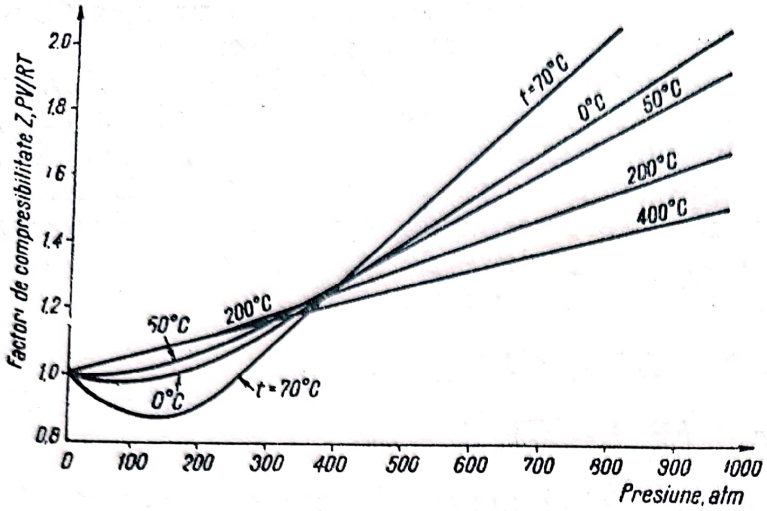


Fig. I.2.3 — Diagrama $Z - P$ pentru azot.

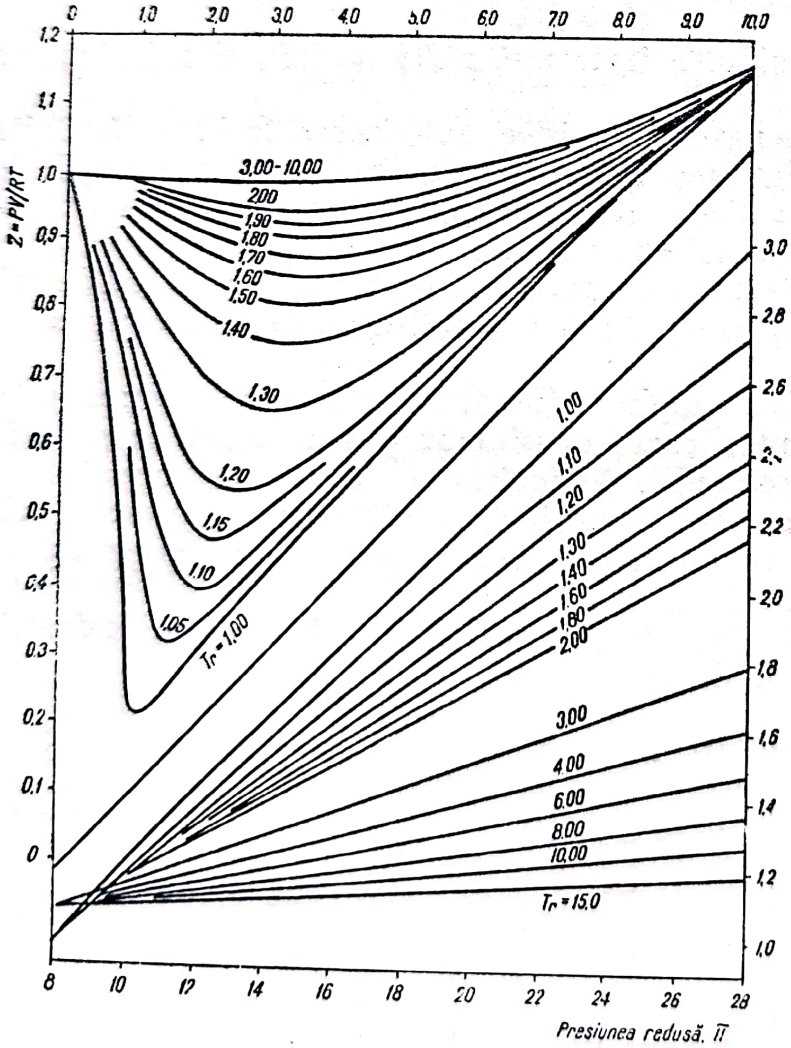


Fig. I.2.4 — Diagrama $Z - \pi$.

Mărimile Z, Z', α şi Δ sînt factorii de neidealitate definiţi prin aceste relaţii; $(PV)_0$ este produsul dintre volum şi presiune la $P=1$ şi $T=273°K$. Pentru calculele necesare în sinteza amoniacului s-au tabelat valorile numerice ale mărimii Z' pentru azot, hidrogen, amoniac şi amestecul $(3H_2 + N_2)$, în intervalul $273°K - 573°K$ şi $101{,}3 \cdot 10^3 - 101{,}3 \cdot 10^6$ N/m². Există de asemenea valorile aceleiaşi mărimi pentru aer, oxigen, metan, oxid şi bioxid de carbon. Dacă se cunoaşte Z', ecuaţia (I.2.44) este foarte comodă pentru calculul presiunii, volumului, densităţii, masei gazului dintr-un volum dat, etc. Pentru calculele în serie este mai comod să se obţină mai întîi valoarea mărimii Z din ecuaţia (I.2.43), şi să se traseze izoterma $Z - P$ ca, de exemplu aceea din figura I.2.3.

Mărimea Z' se calculează prin intermediul relaţiei

$$Z = Z' \frac{273}{T}.$$

Principiul stărilor corespondente permite în unele cazuri ca, pe baza unui număr restrîns de date experimentale, să se efectueze uşor calcule aproximative, care pot însă satisface în genere cerinţele tehnice. În utilizarea acestui principiu se ţine seama de consecinţele sale importante şi,

Scanned with OKEN Scanner

în special, de următoarele: orice ecuație de stare poate fi adusă la forma redusă, în care nu intră nici un coeficient caracteristic substanței date; dacă două gaze au aceleași valori $\pi(P/P_{cr})$ și $\tau(T/T_{cr})$ ele trebuie să ocupe același volum redus $\partial(V/V_{cr})$; factorii de neidealitate Z sînt aproximativ egali pentru toate gazele în stări corespondente. În conformitate cu principiul stărilor corespondente se construiesc izotermele reduse pe diagrama $Z - \pi$, redată în figura I.2.4. Această diagramă se folosește pentru calculul proprietăților $P-V-T$.

Pe baza datelor experimentale asupra proprietăților $P-V-T$, corelate sub formele indicate mai sus, se pot calcula mărimile: presiunea, temperatura, volumul, densitatea, căldura specifică, fugacitatea, entalpia, entropia, entalpia liberă, etc. Metodele de calcul sînt cunoscute.

Așa de exemplu, calculul căldurii molare are la bază, după cum se știe, relația:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P.$$

Din această relație se obține, prin integrare expresia:

$$(C_p - C_p^o)_T = -T\int_{P^o}^{P}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P dP. \qquad \text{(I.2.45)}$$

Mai departe, se poate efectua derivarea analitică folosind ecuațiile de stare obișnuite sau cele reduse, precum și derivarea grafică directă sau indirectă. În ultimul caz se recurge obișnuit la curbele $\alpha = \alpha(T)$ sau $\Delta = \Delta(T)$, care au o curbură mai pronunțată. În calculul bazat pe principiul stărilor corespondente, ecuația (I.2.45) se aduce la forma:

$$(C_p - C_p^o)_T = -\frac{\tau}{T_{cr}} \cdot P_{cr}\int_0^{\pi}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \tau^2}\right)_P d\pi.$$

Apoi, prin intermediul relației $PV = ZRT$, la forma:

$$(C_p - C_p^o) = -\tau\int_0^{\pi}\frac{R}{\pi}\left[\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial \tau^2}\right)_P + 2\left(\frac{\partial Z}{\partial \tau}\right)_P\right]d\pi = -\tau\int_0^{\pi} y\,d\pi.$$

Valorile proprietăților gazelor reale, obținute prin experiență sau calcule, se redau și sub forma așa numitelor diagrame termodinamice: $P-T$, $P-V$, $T-V$, $T-S$, $H-P$, $H-\lg P$, $H-T$, etc. În aceste diagrame dependența specifică este reprezentată prin diferite curbe. Fiecare curbă reprezintă succesiunea stărilor sistemului care, la modificarea parametrilor independenți, păstrează aceeași valoare pentru proprietatea cercetată. Ca urmare, se construiesc un mare număr de curbe pe aceste diagrame.

Scanned with OKEN Scanner

Pot coexista, funcţie de parametrii independenţi şi claritatea diagramei: izoterme, izobare, izocore, izoentalpe, izoentrope, etc. Există practic astfel de diagrame pentru toate gazele importante întîlnite în industria anorganică. Ele se folosesc frecvent pentru calculul variaţiei unei proprietăţi cu presiunea şi temperatura.

2.3.1.3. Corelarea datelor experimentale asupra variaţiei proprietăţii la presiune şi temperatură constantă

Datele experimentale directe asupra variaţiei unei proprietăţi oarecare cu compoziţia, la presiune şi temperatură constantă, se redau sub formă de tabele pentru soluţiile cele mai importante din industria anorganică. În multe cazuri se foloseşte calculul variaţiei unei proprietăţi cu compoziţia, bazat pe existenţa datelor experimentale ale aşa numitelor proprietăţi de formare. Aşa de exemplu, în cazul unei soluţii binare, variaţia unei proprietăţi oarecare Z cu compoziţia, la P, $T = ct$, poate fi exprimată prin relaţia cunoscută:

$$Z_{P,T} = x_{A_1}\bar{Z}_{A_1} + (1 - x_{A_1})\bar{Z}_{A_2}. \qquad \text{(I.2.46)}$$

Mărimile $\bar{Z}_{A_1}$ şi $\bar{Z}_{A_2}$ nu sînt în general cunoscute. În cazul soluţiei ideale ecuaţia (I.2.46) poate fi scrisă sub forma:

$$Z_{P,T} = x_{A_1}Z^o_{A_1} + (1 - x_{A_1})Z^o_{A_2}.$$

Mărimile $Z^o_{A_1}$ şi $Z^o_{A_2}$, reprezentînd proprietatea Z a substanţei pure A_1 şi A_2, sînt cunoscute. În cazul soluţiilor reale, ecuaţia (I.2.46), poate fi scrisă sub forma:

$$Z_{P,T} = x_{A_1}Z^o_{A_1} + (1 - x_{A_1})Z^o_{A_2} + \Delta_f Z.$$

Mărimea $\Delta_f Z$ este proprietatea de formare (exces de proprietate), care se măsoară prin experienţă directă. Datele experimentale obţinute se corelează sub formă de tabele, diagrame şi rareori, sub forma ecuaţiilor empirice de următorul tip:

$$(\Delta_f Z)_{P,T} = a + bx_{A_1} + cx^2_{A_1} + \ldots \qquad \text{(I.2.47)}$$

Diagramele de tipul entalpie de formare — compoziţie, ca şi entalpia soluţiei — compoziţie, se folosesc frecvent în calculele din industria chimică anorganică.

În conformitate cu ecuaţia caracteristică a procesului tip amestecare moleculară-reacţie, masa de reacţie iniţială se reprezintă prin faza $[A_1 + A_2 + A'']_m$, iar masa de reacţie finală prin faza $[A'_1 + A_2 + A'']_m$. La formarea acestei faze, aşa încît masa de reacţie iniţială şi finală să rămînă la P, $T = ct$, se degajă sau se consumă o anumită cantitate de

căldură. Variaţia corespunzătoare de entalpie este entalpia de formare şi se exprimă prin relaţia:

$$\Delta_f H = H - (x_{A_1} H^o_{A_1} + x_{A_2} H^o_{A_2} + x_{A^*} H^o_{A^*}). \quad \text{(I.2.48)}$$

În multe cazuri şi în special în acelea în care procesele sînt realizate cu faze reactant gazoase, efectul termic în proces se reduce la efectul termic de reacţie. Acesta din urmă se calculează, firește, prin intermediul legii H e s s. În alte procese concrete, ca de exemplu în procesul cu ecuaţia caracteristică, reprezentată prin relaţia:

$$[SO_3]_{(l)} + [H_2O]_{(l)} = [H_2SO_4 + H_2O]_{(l)}$$

este necesar să se determine experimental entalpia de formare. Cu ajutorul acestor date se construiesc diagramele entalpie de formare-compoziţie şi entalpia soluţiei-compoziţiei. Diagramele de acest fel se referă obişnuit la soluţii binare.

Pe baza datelor experimentale din îndrumătoare se construieşte în primul rînd diagrama entalpie de formare-compoziţie. În figura I.2.5, este reprezentată o astfel de diagramă în sistemul $H_2O—SO_3$. Prin calcul se determină mărimea H din ecuaţia (I.2.48) şi cu datele obţinute se construiesc diagramele entalpia soluţiei-compoziţie. În figura I.2.6, este reprezentată o astfel de diagramă. Cu ajutorul acestor diagrame se pot efectua calcule grafice pentru determinarea entalpiei de formare a soluţiilor provenite prin amestecarea componentelor pure, prin amestecarea a două soluţii lichide, etc. Astfel, entalpia de formare a soluţiei provenită prin amestecarea a două soluţii lichide se calculează grafic, aşa cum rezultă din construcţia indicată în figura I.2.7. Se unesc punctele figurative $A_1(x_1, H_{A_1})$ şi $A_2(x_2, H_{A_2})$ ale celor două soluţii iniţiale printr-o dreaptă. Se ridică perpendiculara corespunzătoare compoziţiei finale x şi la întretăiere cu conoda A_1A_2 se găseşte punctul căutat

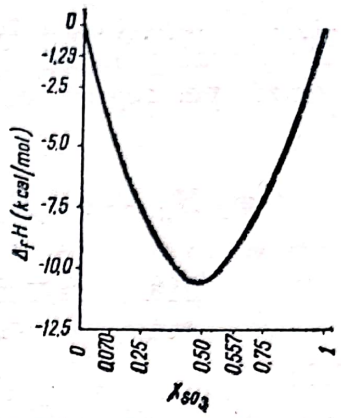


Fig. I.2.5 — Diagrama entalpie de formare-compoziţie.

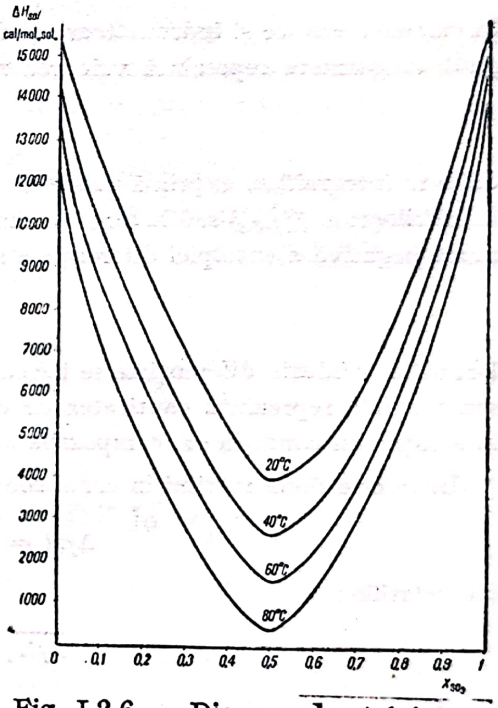


Fig. I.2.6. — Diagrama entalpia soluţiei-compoziţie.

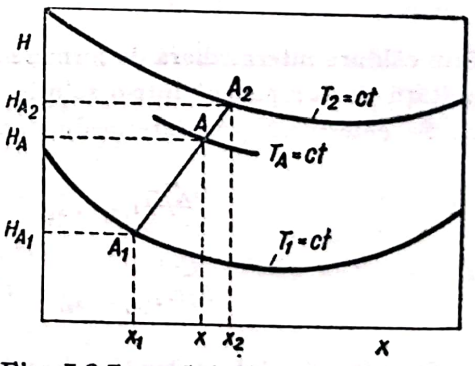


Fig. I.2.7 — Calcule grafice pe diagrama entalpie-compoziţie.

Scanned with OKEN Scanner

$A(x, H_A)$. Temperatura teoretică este aceea corespunzătoare izotermei pe care este plasat punctul figurativ găsit ($T_A = ct$). Construcţia menţionată se bazează pe regula conodei şi pîrghiei, conform cărora se pot scrie relaţiile:

$$m_{A_1}H_{A_1} + m_{A_2}H_{A_2} = mH; \quad H = \frac{m_{A_1}}{m}H_{A_1} + \frac{m_{A_2}}{m}H_{A_2};$$

$$\frac{m_{A_1}}{m_{A_2}} = \frac{x_2 - x}{x - x_1}; \quad \frac{m_{A_1}}{m} = \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1}; \quad \frac{m_{A_2}}{m} = \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}.$$

De aici:

$$H = \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1}H_{A_1} + \frac{x - x_1}{x_2 - x_1}H_{A_2}.$$

În calculele grafice şi îndrumătoare se folosesc şi termenii definiţi în continuare. Căldura integrală de formare reprezintă valoarea negativă a entalpiei de formare:

$$Q_f = -\Delta_f H.$$

Căldura integrală se exprimă prin referire la un kilogram ($Q_{f.g}$) — sau la un mol ($Q_{f.x}$) soluţie, la un kilogram ($Q_{f.g.c}$) sau la un mol component (Q_{fxc}). Căldura diferenţială sau parţială este mărimea negativă a entalpiei diferenţiale sau parţiale de formare:

$$Q_{dif} = -\overline{\Delta}_f H.$$

Definiţia căldurii diferenţiale se bazează pe noţiunea de mărime parţială. Căldura diferenţială sau parţială reprezintă cantitatea de căldură degajată la introducerea unităţii de component în soluţie, cu condiţia ca, compoziţia acesteia să rămînă practic constantă.

Între cele două mărimi în cazul soluţiilor binare, există relaţia:

$$\Delta_f H = (1 - x)\,\overline{\Delta_f H_1} + x\overline{\Delta_f H_2},$$

sau relaţiile:

$$\overline{\Delta_f H_1} = \Delta_f H - x\frac{\mathrm{d}(\Delta_f H)}{\mathrm{d}x},$$

$$\overline{\Delta_f H_2} = \Delta_f H + (1 - x)\frac{\mathrm{d}(\Delta_f H)}{\mathrm{d}x}.$$

Prin căldura intermediară de formare se înţelege cantitatea de căldură degajată la introducerea unităţii de component într-o soluţie, urmată de schimbarea compoziţiei acesteia de la x_1 la x_2. Se determină prin intermediul uneia din relaţiile:

$$\bar{\Delta}_f H_{1(x_1 \to x_2)} = (\Delta_f H_1) - x_1\frac{(\Delta_f H)_2 - (\Delta_f H)_1}{x_2 - x_1},$$

$$\bar{\Delta}_f H_{2(x_1 \to x_2)} = (\Delta_f H_2) + (1 - x_2)\frac{(\Delta_f H)_2 - (\Delta_f H)_1}{x_2 - x_1}$$

$(\Delta_f H)_1$, $(\Delta_f H)_2$ sînt căldurile integrale de formare a soluţiei cu compoziţia x_1 şi respectiv cu compoziţia x_2.

Scanned with OKEN Scanner

În literatura tehnică există și ecuații empirice pentru determinara căldurilor integrale de formare. Așa este ecuația:

$$Q_f = \frac{nA}{n + B}. \qquad \text{(I.2.49.)}$$

A, B sînt constante specifice sistemului concret;

n — numărul de moli de apă în sistem. A și B au pentru sistemele indicate în paranteze, valorile: $A = 17\,860$, $B = 1{,}7976$ ($H_2O - H_2SO_4$) $A = 8{,}974$, $B = 1{,}737$ ($H_2O - HNO_3$); $A = 5023$, $B = 21{,}24$ ($H_2O - CaCl_2$)

2.3.2. Ecuația echilibrului termodinamic

Echilibrul procesului tip amestecare moleculară-reacție se reduce la echilibrul reacției chimice sau al reacțiilor stoichiometrice independente. Deși determinarea echilibrului reacției chimice este cunoscută, se reamintesc totuși cîteva probleme.

Termodinamica chimică stabilește că forța motoare a unei reacții chimice este diferența dintre entalpiile libere, respectiv dintre potențialele chimice ale produselor de reacție și ale reactanților. În cazul desfășurării reacției chimice la P, $T = ct$ se poate scrie:

$$(\Delta_R G)_{PT} = \sum_i^m \nu_{A_i'} \mu_{A_i'} - \sum_i^n \nu_{A_i} \mu_{A_i}. \qquad \text{(I.2.50)}$$

De aici:

$$(\Delta_R G)_{PT} = RT \ln \frac{\pi \left(a^o_{A_i'}\right)^{\nu_{A_i'}}}{\pi \left(a^o_{A_i}\right)^{\nu_{A_i}}} - RT \ln K_a.$$

În condițiile echilibrului reacției rezultă:

$$\Delta_R G^o_T = -RT \ln K_a. \qquad \text{(I.2.51)}$$

În cazul maselor de reacție gazoase ecuația (I.2.51) se scrie sub forma:

$$\Delta_R G^o_T = -RT \ln K_f.$$

Constanta de echilibru exprimată prin activități (K_a) sau fugacități (K_f) depinde numai de temperatură, deoarece presiunea și compoziția au fost fixate. Pentru reacțiile întîlnite în industria chimică anorganică în sisteme gazoase există practic toate datele pentru determinarea constantei de echilibru după valorile absolute ale entropiei. În acest caz, calculul se efectuează cu ajutorul relației cunoscute:

$$\Delta_R G^o_T = \Delta_R H^o_{298} - T\Delta_R S^o_{298} - T \int_{298}^{T} \frac{dT}{T^2} \int_{298}^{T} \Delta C_p dT. \qquad \text{(I.2.52)}$$

Folosirea mărimilor K_a și K_f nu este în genere, posibilă din lipsă de date. Metodica de calcul menționată se restrînge, de aceea, la anumite cazuri. În primul rînd, această metodică poate fi folosită la desfășurarea reacțiilor în condiții industriale corespunzătoare unei presiuni relativ mici și constante, precum și la temperaturi nu prea mari. În aceste condiții se poate scrie:

$$K_f = K_p.$$

Astfel, în procesul de sinteză a acidului clorhidric la scară industrială, constanta echilibrului reacției

$$H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2\,HCl$$

se poate scrie sub forma:

$$K_p = \frac{p^2_{HCl}}{p_{H_2} \cdot p_{Cl_2}} = \frac{4a\eta^2}{(1-\eta)(b-a\eta)}.$$

Pe baza tabelului I.2.2. s-a obținut relația:

$$\lg K_p = 2{,}68 - 0{,}78 \lg T + \frac{4686}{T} + 0{,}12 \cdot 10^{-3}T - 0{,}043 \cdot 10^{-6}T^2 - 0{,}9 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Ecuația constantei de echilibru poate fi adusă la forma:

$$\eta = \sqrt{\frac{K_p}{4a}(1-\eta)(b-a\eta)},$$

sau:

$$(K_p - 4)a\eta^2 - (b+a)K_p \cdot \eta + b\,K_p = 0.$$

Prin intermediul unei astfel de ecuații se analizează modul de variație a gradului de transformare la echilibru, la modificarea compoziției și a temperaturii și se calculează valoarea numerică a acestuia. Aceasta este ecuația echilibrului termodinamic, componentă a sistemului de ecuații necesar pentru descrierea matematică a procesului.

Tabelul I.2.2.

Datele necesare calculului mărimii $\Delta_R G^o_T$

Substanța	$\Delta_R H^o_{298}$ (cal/mol)	S^o_{298} (cal/mol. grad)	$C_p = f(T)$ (cal/mol. grad)
$Cl_2(g)$	—	53,286	$8{,}82 + 0{,}06 \cdot 10^{-3}T - 0{,}68 \cdot 10^5 T^{-2}$
$H_2(g)$	—	31,211	$6{,}947 + 0{,}199 \cdot 10^{-3}T + 0{,}48 \cdot 10^{-6}T^2$
$HCl(g)$	−22063	44,170	$6{,}34 + 1{,}10 \cdot 10^{-3}T + 0{,}26 \cdot 10^5 T^{-2}$

În al doilea rînd, metodica menționată poate fi folosită, cu unele modificări, în cazul maselor de reacții gazoase la presiuni relativ mari, care se stabilesc pentru fiecare proces concret, dar care corespund sistemelor ce permit calculul fugacităților după regula lui Lewis. Astfel, în procesul de sinteză a amoniacului la o presiune de aproximativ $303{,}9 \cdot 10^5$ N/m², constanta echilibrului reacției, redată prin ecuația:

$$1/2N_2 + 3/2H_2 \rightleftharpoons NH_3$$

Scanned with OKEN Scanner

se poate scrie sub forma:

$$K_f = \frac{f_{NH_3}}{f_{N_2}^{1/2} \cdot f_{H_2}^{3/2}} = \frac{\gamma^o_{NH_3} p_{NH_3}}{(\gamma^o_{N_2})^{1/2} p_{N_2}^{1/2} (\gamma^o_{H_2})^{3/2} p_{H_2}^{3/2}} = K\gamma^o K_p.$$

Coeficienții de fugacitate a componentelor sub forma substanțelor pure fiind mărimi accesibile, se poate calcula mărimea $K\gamma^o$. Valoarea K_f se calculează prin intermediul relației:

$$\Delta_R G^o_T = -9500 + 4{,}96T \ln T + 5{,}75 \cdot 10^{-4}T^2 - 8{,}5 \cdot 10^{-7}T^3 - 9{,}63T.$$

Metoda de calcul menționată pentru alte cazuri, este foarte puțin utilizată în cadrul industriei chimice anorganice. În multe cazuri s-a recurs la experimentarea directă pentru stabilirea compoziției la echilibru. Datele experimentale se corelează sub formă de tabele sau diagrame. În unele cazuri se efectuează corelarea sub forma unei ecuații empirice de tipul $Kp = f(T)$ sau $K_x = \varphi(T)$ care cuprind și coeficienții a căror valoare depinde de presiune și eventual compoziție. Astfel, pentru sinteza amoniacului pînă la $101{,}3 \cdot 10^6$ N/m² s-a stabilit ecuația empirică:

$$\lg K_p = -\frac{2074{,}8}{T} + 2{,}4943 \lg T + \beta T - 1{,}8564 \cdot 10^{-7}T^3 + I.$$

Mărimile β și I sînt date, sub forma unui tabel, funcție de presiune. Masa de reacție inițială luată în considerație a fost amestecul stoichiometric.

2.4. MACROCINETICA PROCESULUI

2.4.1. Descrierea matematică a procesului

Procesul tip amestecare-reacție poate fi descris matematic prin intermediul ecuațiilor de bilanț ale proceselor de transformare și transfer de masă, ale proceselor termice și ale celor hidrodinamice. Pentru alcătuirea sistemului corespunzător de ecuații se poate folosi metoda expusă în continuare.

Se notează cu Q cantitatea de component, de căldură sau de cantitate de mișcare și cu $\bar{Q}$ mărimea intensivă corespunzătoare. Considerînd deplasarea fluidului unidirecțională se poate scrie:

$$Q = f(x_1\tau)$$

În condițiile procesului tip analizat, variația totală a mărimii Q se redă prin relația:

$$dQ = \frac{\partial Q}{\partial x} dx + \frac{\partial Q}{\partial \tau} d\tau,$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$\frac{dQ}{d\tau} = w_x \frac{\partial Q}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial \tau}. \qquad (I.2.53)$$

Se consideră că variaţia totală a mărimii Q în timp, reprezintă rezultatul proceselor macroscopice elementare de transformare şi de transfer. Pe această bază se scrie:

$$\frac{dQ}{d\tau} = -(-r) - (-q) = -(-\dot{r}),$$

în care $(-\dot{r})$ reprezintă procesele de transformare şi $(-q)$ pe acelea de transfer.

Ecuaţia (I.2.53) poate fi adusă la forma:

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = -w_x \frac{\partial Q}{\partial x} - (-\dot{r}).$$

Mai departe, această ecuaţie se transformă prin introducerea mărimii intensive menţionată:

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = -w_x \cdot m \frac{\partial \bar{Q}}{\partial x} - w_x Q \frac{\partial m}{\partial x} - (-\dot{r}).$$

Prin m s-a notat masa fluidului. Deoarece $m = \rho V$, rezultă:

$$\frac{\partial Q}{\partial \tau} = -w_x \rho V \frac{\partial \bar{Q}}{\partial x} - \bar{Q} \frac{\partial(\rho V w)}{\partial x} - (-\dot{r}),$$

sau:

$$\frac{\partial Q}{V \partial \tau} = -w_x \rho \frac{\partial \bar{Q}}{\partial x} - \bar{Q} \frac{\partial(\rho V_w)}{V \partial \tau} - (-\dot{r}). \qquad (I.2.54)$$

Deoarece

$$-r_{A_i} = -\frac{\partial n_{A_i}}{V \partial \tau},$$

se poate scrie:

$$\frac{\partial V}{V \partial \tau} = -\frac{\partial V}{\partial n_{A_i}}(-r_{A_i}) = -(-r_{A_i})\Delta V^*.$$

În condiţiile în care $\rho = ct$, ecuaţia (I.2.54) devine:

$$\frac{\partial \bar{Q}}{m d\tau} = -w_x \frac{\partial \bar{Q}}{\partial x} + \bar{Q}(-r_{A_i})\Delta V^* - \frac{1}{\rho}(-\dot{r}). \qquad (I.2.55)$$

Scanned with OKEN Scanner

În cazul proceselor de transformare și transfer de masă se scrie:

$$Q = n_{A_i} = C_{A_i} \; V; \quad \bar{Q} = \frac{n_{A_i}}{m} = \frac{1}{\rho} C_{A_i},$$

și ecuația (I.2.55) se concretizează la forma:

$$\frac{\partial n_{A_i}}{V \partial \tau} = - w_x \frac{\partial C_{A_i}}{\partial x} + C_{A_i}(-r_{A_i})\Delta V^* - (-\dot{r}_m), \qquad \text{(I.2.56)}$$

În cazul proceselor termice se scrie:

$$Q = mC_pT \quad \text{și} \quad \bar{Q} = C_pT.$$

Ecuația (I.2.55) se concretizează în relația:

$$\frac{\partial (mC_pT)}{V \partial \tau} = - w_x \frac{\partial (\rho C_pT)}{\partial x} + \rho C_pT(-r_{A_i})\Delta V^* - (-\dot{r}_T). \qquad \text{(I.2.57)}$$

În fine, în cazul proceselor hidrodinamice se poate scrie:

$$Q = mw \quad \text{și} \quad \bar{Q} = w.$$

Ecuația (I.2.55) devine:

$$\frac{\partial (mw)}{V \partial \tau} = - w_x \rho \frac{\partial w}{\partial x} + \rho w_x(-r_{A_i})\Delta V^* - (-\dot{r}_h). \qquad \text{(I.2.58.)}$$

Sistemul ecuațiilor de bilanț poate fi scris și sub forma:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial C_{A_i}}{\partial \tau} &= - w_x \frac{\partial C_{A_i}}{\partial x} + C_{A_i}(-r_{A_i})\Delta V^* - (-\dot{r}_m), \\ \frac{\partial (\rho C_pT)}{\partial \tau} &= - w_x \frac{\partial (\rho C_pT)}{\partial x} + \rho C_pT(-r_{A_i})\Delta V^* - (-\dot{r}_T), \\ \rho \frac{\partial w}{\partial \tau} &= - \rho w_x \frac{\partial w}{\partial x} + \rho w_x(-r_{A_i})\Delta V^* - (-\dot{r}_h). \end{aligned}\right| \qquad \text{(I.2.59)}$$

Bilanțul proceselor de transformare și de transfer de masă se concretizează, la rîndul său prin ecuațiile de bilanț corespunzătoare tuturor componentelor. Uneori un astfel de sistem de ecuații se completează și cu ecuația bilanțului de energie mecanică.

Ecuațiile (I.2.59) sînt numite, în cazul desfășurării procesului în reactoare continui, ecuații dinamice. Pentru descrierea procesului continuu în

Scanned with OKEN Scanner

regim de curgere staţionar se ajunge la ecuaţiile statice. Sistemul acestor ecuaţii capătă forma:

$$-w_x \frac{\partial C_{A_i}}{\partial x} + C_{A_i}(-r_{A_i})\Delta V^* - (-\dot{r}_m) = 0,$$

$$-w_x \frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial x} + \rho C_p T(-r_{A_i})\Delta V^* - (-\dot{r}_T) = 0, \qquad \text{(I.2.60)}$$

$$-\rho w_x \frac{\partial w}{\partial x} + \rho w_x(-r_{A_i})\Delta V^* - (-\dot{r}_h) = 0.$$

Soluţiile acestui sistem de ecuaţii nu pot fi găsite matematic în formă generală. Pentru simplificare se folosesc metodele deja menţionate la 1.3.3. În cele ce urmează se tratează modelarea macrocinetică şi modelarea matematică, drept cale principală pentru descrierea matematică a procesului prin sisteme de ecuaţii rezolvabile.

2.4.2. Modelarea macrocinetică

Schema structurii de bază a procesului tip amestecare moleculară-reacţie chimică s-a reprezentat în figura I.2.1. Mecanismul macrocinetic se concretizează funcţie de raportul dintre viteză de reacţie (r_{ch}) şi viteza globală a celorlalte procese elementare prin care se realizează amestecul molecular (r_{am}). Se deosebesc două cazuri extreme:

$$1) \quad r_{am} \gg r_{ch}.$$

În aceste condiţii, după realizarea contactului dintre fazele reactant, au loc procesele care se termină prin amestecarea moleculară a reactanţilor în volum. Reacţia chimică se desfăşoară simultan în fiecare punct macroscopic al acestui volum. Faza intermediară care se formează se reprezintă prin simbolul $[A_1 + A_2 + A'']_m$. Produsul de reacţie care se formează în fiecare punct macroscopic nu difuzează, deoarece în tot volumul considerat concentraţia acestuia este constantă.

Întrucît reacţia chimică are cea mai mică viteză, aceasta va determina viteza procesului global. Mecanismului macrocinetic menţionat îi corespunde un singur model macrocinetic care se numeşte modelul macrocinetic reacţie chimică. Acest model se exprimă firesţe prin ecuaţia cinetică a reacţiei chimice, făcîndu-se în general apel la cinetica formală. Pentru reacţia ireversibilă, considerată în alcătuirea structurii procesului, o astfel de ecuaţie are forma:

$$-r_{A_K} = KC_{A_1}^m C_{A_2}^n. \qquad \text{(I.2.61)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Constanta vitezei de reacţie şi ordinele parţiale se determină experimental la scară de laborator. Se poate considera că în cazul reacţiilor care se desfăşoară în procesul tip amestecare moleculară-reacţie, valorile K, m şi n nu variază în cadrul aceleiaşi reacţii. O altfel de posibilitate nu poate fi însă exclusă, deoarece ecuaţia (I.2.61) s-a scris fără a cunoaşte mecanismul microcinetic.

În al doilea caz,

$$2) \quad r_{am} \ll r_{ch}.$$

De această dată nu se mai poate efectua amestecarea moleculară a reactanţilor în volum şi reacţia are loc, în principiu, la suprafaţa de contact a fazelor reactant. În astfel de condiţii are loc transferul reactanţilor către această suprafaţă şi transferul produsului de reacţie de la această suprafaţă. Structura procesului capătă forma reprezentată în schema din figura I.2.8.

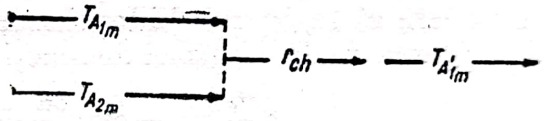


Fig. I.2.8 — Structura procesului în condiţiile: $r_{am} \ll r_{ch}$

Viteza procesului global este determinată de viteza unuia dintre procesele de transfer de substanţă indicate în schema din această figură. Acestui mecanism macrocinetic îi corespunde, de asemenea, un singur model macrocinetic şi anume modelul macrocinetic de transfer. Aşa dar, acest model se exprimă prin ecuaţia cinetică a procesului de transfer al componentului A_i către suprafaţa de reacţie. Întrucît nu totdeauna poate fi precizat mecanismul microcinetic al procesului de transfer, ecuaţia cinetică se reprezintă sub forma generală:

$$\bar{q}_{A_i} = K_T C_{A_i}. \qquad \text{(I.2.62)}$$

Mărimea K_T reprezintă coeficientul de transfer printr-o fază reactant; concentraţia componentului A_i la suprafaţa de reacţie este zero şi deci forţa motoare se exprimă numai prin C_{A_i}.

Există de asemenea posibilitatea realizării procesului tip în condiţiile în care viteza reacţiei chimice este de acelaşi ordin cu viteza celorlalte procese elementare. Acesta este cazul intermediar caracterizat prin relaţia:

$$r_{am} \approx r_{ch}.$$

Masa de reacţie este de această dată un macrofluid, contactul realizîndu-se între porţiuni macroscopice ale fazelor reactant şi ale fazelor amestec molecular de reactanţi şi produse de reacţie cu concentraţii diferite. Modelul macrocinetic se exprimă prin ecuaţia:

$$-(-\dot{r}) = -(-r_{A_K}) - (-q_{A_K}).$$

2.3.4. Descrierea matematică bazată pe modelele macrocinetice

2.4.3.1. Probleme generale

Descrierea procesului prin modele matematice impune, în primul rînd, precizarea modelului macrocinetic, a regimului termic şi a celui hidrodinamic. În al doilea rînd impune cunoaşterea modului de realizare discontinuă sau continuă a procesului, existenţei sau inexistenţei variaţiei volumului masei de reacţie determinată de procesele de transformare şi de natura reacţiilor participante.

Din punctul de vedere al regimului termic se iau în consideraţie numai cazurile extreme şi anume regimul izoterm şi regimul adiabatic. În condiţiile regimului izoterm ecuaţia bilanţului termic nu mai apare în descrierea matematică a procesului tip amestecare moleculară-reacţie. Din punctul de vedere al regimului hidrodinamic se iau în consideraţie curgerea ideală şi curgerea reală a masei de reacţie fluide. În cazul curgerii ideale, ecuaţia

$$\rho \frac{\partial w}{\partial \tau} = -\rho w_x \frac{\partial w}{\partial x} + \rho w_x(-r)\Delta V^* - (-\dot{r}),$$

este redusă la forma simplă:

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = -w_x \frac{\partial w}{\partial x} + \rho w(-r_{A_i})\Delta V^*,$$

iar în cazul cînd $\Delta V^* = 0$ ia forma:

$$\frac{\partial w}{\partial \tau} = -w_x \frac{\partial w}{\partial x}.$$

Această egalitate este valabilă în condiţia în care se consideră justă relaţia:

$$w_x = \frac{dx}{d\tau} = \frac{Sdx}{Sd\tau} = \frac{dV}{Sd\tau} = \frac{V_\tau}{S}. \qquad \text{(I.2.64)}$$

Aşa dar, în condiţiile curgerii ideale, mărimea w_x din ecuaţiile de bilanţ de masă şi de căldură se înlocuieşte conform ecuaţiei (I.2.64). Prin această înlocuire procesul se poate descrie matematic fără să se mai ţină seama de ecuaţia bilanţului cantităţii de mişcare. Aceasta din urmă se va lua în consideraţie numai pentru calculul special al căderii de presiune prin reactor.

În procesul amestecare moleculară-reacţie chimică pot avea loc diferite reacţii chimice. În chimia fizică există, luîndu-se drept criteriu forma ecuaţiei cinetice, următoarea clasificare a reacţiilor chimice: reacţii în trepte şi reacţii în lanţ. La rîndul lor, reacţiile în trepte se clasifică în: reacţii ireversibile şi reversibile, precum şi în consecutive şi paralele. Această clasificare corespunde nevoilor ingineriei proceselor chimice şi se adoptă în cele ce urmează.

Scanned with OKEN Scanner

2.4.3.2. Descrierea procesului care se desfășoară după modelul macrocinetic reacție, în regim izoterm și în condițiile curgerii ideale

2.4.3.2.1. Procesul are loc într-un singur reactor și conține o reacție ireversibilă

În condițiile desfășurării procesului tip amestecare moleculară-reacție chimică după modelul macrocinetic reacție chimică ireversibilă, în regim izoterm și curgere ideală, descrierea matematică se poate face, făcînd apel numai la ecuația de bilanț de masă, respectiv la ecuațiile de bilanț ale componentelor. Ecuația de bilanț a componentului valoros are, în condițiile specificate forma:

$$\frac{\partial n_{A_K}}{V\mathrm{d}\tau} = -V_\tau \frac{\partial C_{A_K}}{S\mathrm{d}x} + C_{A_K}(-r_{A_K})\Delta V^* - (-r_{A_K}). \qquad \text{(I.2.65)}$$

Mărimea $(-r_{A_K})$ din această ecuație reprezintă modelul macrocinetic considerat.

Pentru un proces discontinuu ecuația (I.2.65) capătă forma:

$$\frac{\mathrm{d}n_{A_K}}{V\mathrm{d}\tau} = C_{A_K}(-r_{A_K})\Delta V^* - (-r_{A_K}), \qquad \text{(I.2.66)}$$

și, pentru $\Delta V^* = 0$, forma:

$$\frac{\mathrm{d}n_{A_K}}{V\mathrm{d}\tau} = -(-r_{A_K}). \qquad \text{(I.2.67)}$$

Ecuațiile (I.2.66) și (I.2.67) reprezintă modelul matematic al reactorului discontinuu ideal. Aceste ecuații pot fi transformate prin introducerea gradului de transformare al reactantului valoros η_{A_K}. Deoarece,

$$n_{A_K} = n^o_{A_K} - n^o_{A_K}\eta_{A_K},$$

ecuația (I.2.67) devine:

$$n^o_{A_K}\frac{\mathrm{d}\eta_{A_K}}{V\mathrm{d}\tau} = (-r_{A_K}).$$

Prin integrare se obține:

$$\tau = C^o_{A_K}\int_0^{\eta_{A_K}} \frac{\mathrm{d}\eta_{A_K}}{(-r_{A_K})}. \qquad \text{(I.2.68)}$$

Ecuația (I.2.66) poate fi scrisă sub o formă mai simplă și anume:

$$C^o_{A_K}\frac{\mathrm{d}\eta_{A_K}}{(1+\alpha\eta_{A_K})\mathrm{d}\tau} = (-r_{A_K}).$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin integrare se obţine relaţia:

$$\tau = C^o_{A_K} \int_0^{\eta_{A_K}} \frac{d\eta_{A_K}}{(1+\alpha\eta_{A_K})(-r_{A_K})}. \qquad (I.2.69)$$

Ecuaţia (I.2.68) se concretizează pentru $-r_{A_K} = KC_{A_K} = KC^o_{A_K}(1-\eta_{A_K})$ la:

$$\tau = \frac{1}{K}\int_0^{\eta} \frac{d\eta}{(1-\eta)}.$$

De aici:

$$K\tau = \ln(1-\eta_{A_K})^{-1} \quad \text{şi} \quad \eta_{A_K} = 1 - e^{-K\tau}.$$

Pentru procesul continuu ecuaţia (I.2.65) reprezintă ecuaţia dinamică în condiţiile date. Ecuaţia statică se scrie, prin intermediul timpului spaţial, sub forma:

$$-\frac{dn_{A_K}}{V^o d\tau} + C_{A_K}(-r_{A_K})\Delta V^* - (-r_{A_K}) = 0. \qquad (I.2.70)$$

În cazul cînd $\Delta V^* = 0$ sau $\Delta V^* \neq 0$ ecuaţia (I.2.70)' poate fi scrisă şi în modul următor:

$$-\frac{dn_{A_K}}{V d\tau} - (-r_{A_K}) = 0. \qquad (I.2.71)$$

Prin introducerea gradului de transformare al reactantului valoros, ecuaţia (I.2.71) capătă forma:

$$C^o_{A_K}\frac{d\eta_{A_K}}{(1+\alpha\eta_{A_K})\,d\tau} - (-r_{A_K}) = 0, \qquad (I.2.72)$$

pentru cazul cînd $\Delta V^* \neq 0$ şi forma:

$$C^o_{A_K}\frac{d\eta_{A_K}}{d\tau} - (-r_{A_K}) = 0, \qquad (I.2.73)$$

pentru cazul cînd $\Delta V^* = 0$.

Se poate spune, prin comparaţie cu procesul discontinuu că ecuaţia (I.2.70) sau (I.2.71), respectiv (I.2.72) sau (I.2.73) reprezintă modelul matematic al reactorului continuu ideal. Există posibilitatea ca într-un astfel de reactor, mărimea $(-r_{A_K})$ să fie nu numai variabilă, ci şi constantă. De aceea, prin integrare, de exemplu a ecuaţiei (I.2.73), se obţine relaţia:

$$\tau = \frac{V_R}{V^o_\tau} = C^o_{A_K}\int_0^{\eta}\frac{d\eta_{A_K}}{(-r_{A_K})}, \qquad (I.2.74)$$

care reprezintă modelul matematic al reactorului cu deplasare ideală și relația,

$$\tau = \frac{V_R}{V_\tau^o} = \frac{C_{A_K}^o}{(-r_{A_K})}\eta_{A_K}, \qquad \text{(I.2.75)}$$

care reprezintă modelul matematic al reactorului cu amestecare ideală, În cazul cînd, de exemplu, $-r_{A_K} = KC_{A_K}^o(1-\eta_{A_K})$ ecuațiile (I.2.74) și (I.2.75) devin:

$$\frac{KV_R}{V_\tau^o} = \ln(1-\eta_{A_K})^{-1} \quad \text{și} \quad \eta_{A_K} = 1 - e^{-KV_R/V_\tau},$$

și respectiv:

$$\frac{KV_R}{V_\tau} = \frac{\eta_{A_K}}{1-\eta_{A_K}} \quad \text{și} \quad \eta_{A_K} = \frac{K\tau}{1+K\tau} = \frac{\frac{KV_R}{V_\tau}}{\left(1+\frac{V_R}{V_\tau}K\right)}.$$

2.4.3.2.2. Procesul are loc într-un singur reactor și conține reacții multiple

2.4.3.2.2.1. Reacții consecutive ireversibile

Se consideră reacțiile monomoleculare reprezentate prin ecuația:

$$A_1 \xrightarrow{(1)} A_1' \xrightarrow{(2)} A_2'.$$

Cele două reacții se notează și se exprimă, în condițiile menționate, prin ecuațiile cinetice:

$$(-r_{A_1}) = (r_{A_1'}) = K_1C_{A_1} \quad \text{și} \quad (-r_{A_1'}) = (r_{A_2'}) = K_2C_{A_1'}.$$

Prin combinarea acestor reacții se obține ecuația cinetică a acumulării produsului de reacție intermediar A_1':

$$r_{A_1'}^{ac} = (r_{A_1'}) - (-r_{A_1'}) = K_1C_{A_1} - K_2C_{A_1'}. \qquad \text{(I.2.76)}$$

Modelul macrocinetic al reacțiilor consecutive considerate poate exista sub oricare din cele trei forme indicate. În descrierea matematică apare deosebirea, față de reacțiile ireversibile, numai în cazul modelului macrocinetic reprezentat prin ecuația (I.2.76).

Prin concretizarea acestui caz, modelul matematic al reactorului continuu ideal (I.2.71) devine:

$$\frac{dC_{A_1'}}{d\tau} = K_1C_{A_1} - K_2C_{A_1'},$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$\frac{dC_{A_1'}}{d\tau} + K_2 C_{A_1'} = K_1 C_{A_1'}. \qquad (I.2.77)$$

Pentru integrare este mai comod, de această dată, să se păstreze variabila C_A şi să nu se introducă η_{A_K}. Integrarea nu se mai poate face prin separarea de variabile. Mărimea $C_{A_1'}$, este practic independentă de acumularea produsului de reacţie A_1' şi poate fi determinată separat, prin modelul reactorului cu deplasare sau amestecare ideală.

În cazul reactorului cu deplasare ideală se obţine:

$$C_{A_1} = C^o_{A_1} e^{-KV_R/V^o_\tau} = C^o_{A_1} e^{-K_1\tau}. \qquad (I.2.78)$$

Înlocuind această mărime în ecuaţia (I.2.77) se obţine:

$$\frac{dC_{A_1'}}{d\tau} + K_2 C_{A_1'} = K_1 C^o_{A_1} e^{-K_1\tau}. \qquad (I.2.79)$$

Aceasta este o ecuaţie diferenţială de ordinul unu de tipul

$$\frac{dy}{dx} + P(y) = Q(x).$$

Soluţia ecuaţiei (I.2.79) este de forma:

$$C_{A_1'} = \frac{K_1 C^o_{A_1}}{K_2 - K_1}(e^{-K_1\tau} - e^{-K_2\tau}). \qquad (I.2.80)$$

Bilanţul componentului A_2' poate fi exprimat simplu prin ecuaţia:

$$C_{A_2'} = C^o_{A_1} - (C_{A_1} + C_{A_1'}).$$

Pe baza ecuaţiilor (I.2.78) şi (I.2.80) se obţine:

$$C_{A_2'} = C^o_{A_1}\left[1 + \frac{K_2}{K_1 - K_2} e^{-K_1\tau} + \frac{K_1}{K_2 - K_1} e^{-K_2\tau}\right]. \qquad (I.2.81)$$

În cazul reactorului cu amestecare ideală mărimea C_{A_1} este exprimată prin relaţia:

$$C_{A_1} = \frac{C^o_{A_1}}{1 + K_1\tau}.$$

Ecuaţia (I.2.77) devine:

$$\frac{dC_{A_1'}}{d\tau} + K_2 C_{A_1'} = \frac{K_1 C^o_{A_1}}{1 + K_1\tau}.$$

Soluţia acestei ecuaţii diferenţiale este dată prin:

$$C_{A_1'} = \frac{K_1\tau}{(1 + K_1\tau)(1 + K_2\tau)} \cdot C^o_{A_1}. \qquad (I.2.82)$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin aceeași metodă, ca și în cazul precedent, se obține bilanțul componentei A_2':

$$C_{A_2'} = \frac{K_1 K_2 \tau^{1/2}}{(1 + K_1\tau)(1 + K_2\tau)} C^o_{A_1}. \qquad \text{(I.2.83)}$$

2.4.3.2.2.2. Reacții paralele ireversibile

Se consideră următoarele reacții monomoleculare:

$$A_1 \begin{matrix} \xrightarrow{(1)} A_1' \\ \xrightarrow{(2)} A_2' \end{matrix}.$$

Cele două reacții elementare se exprimă prin ecuațiile cinetice:

$$r_{A_1'} = K_1 C_{A_1} \quad \text{și} \quad r_{A_2'} = K_2 C_{A_1}.$$

Prin combinarea acestor două ecuații se obține ecuația cinetică pentru consumul reactantului A_1:

$$-r_{A_1} = K_1 C_{A_1} + K_2 C_{A_1} = (K_1 + K_2) C_{A_1}. \qquad \text{(I.2.84)}$$

Ecuația I.2.84 reprezintă modelul macrocinetic reacție, în cazul existenței în proces a reacțiilor paralele menționate și în situația în care nu se poate neglija nici una din cele două reacții. Prin introducerea modelului macrocinetic în ecuația de bilanț (I.2.71) se obține relația:

$$-\frac{dC_{A_1}}{V d\tau} - (K_1 + K_2) C_{A_1} = 0. \qquad \text{(I.2.85)}$$

La desfășurarea procesului într-un reactor cu deplasare ideală, ecuația (I.2.85) capătă forma:

$$\tau = \frac{V_R}{V^o_\tau} = \int_{C^o_{A_1}}^{C_{A_1}} \frac{dC_{A_1}}{(K_1 + K_2) C_{A_1}} = \frac{1}{K_1 + K_2} \int_{C^o_{A_1}}^{C_{A_1}} \frac{dC_{A_1}}{C_{A_1}}. \qquad \text{(I.2.86)}$$

De aici:

$$(K_1 + K_2)\tau = -\ln \frac{C_{A_1}}{C^o_{A_1}}; \quad C_{A_1} = C^o_{A_1} e^{-(K_1+K_2)\tau} \qquad \text{(I.2.87)}$$

Ecuația de bilanț a produsului de reacție A_1', se obține introducînd modelul macrocinetic al reacției (1) în ecuația de bilanț (I.2.71.)

$$-\frac{dC_{A_1'}}{d\tau} - K_1 C_{A_1} = 0,$$

și înlocuind mărimea C_{A_1} prin expresia dată în ecuația (I.2.87)

$$-\frac{dC_{A_1'}}{d\tau} - K_1 C^o_{A_1} e^{-(K_1+K_2)\tau} = 0.$$

Scanned with OKEN Scanner

Integrarea se poate face prin separare de variabile în condiţiile $\tau = 0$, $C_{A_1'} = 0$ şi $\tau = \tau$, $C_{A_1'} = C_{A_1'}$ obţinîndu-se relaţia:

$$(K_1 + K_2)\tau = -\ln\left(1 - \frac{K_1 + K_2}{K_1 C^0_{A_1}} C_{A_1'}\right); \quad C_{A_1'} = \frac{K_1 C^0_{A_1}}{K_1 + K_2}(1 - e^{-(K_1+K_2)\tau}).$$

Ecuaţia de bilanţ a produsului de reacţie A_2' se obţine după aceeaşi metodă.

$$(K_1 + K_2)\tau = -\ln\left(1 - \frac{K_1 + K_2}{K_2 C^0_{A_1}} C_{A_1'}\right); \quad C_{A_2'} = \frac{K_2 C^0_{A_1}}{K_1 + K_2}(1 - e^{-(K_1+K_2)\tau}).$$

La desfăşurarea procesului într-un reactor cu amestecare ideală ecuaţia (I.2.85) capătă forma:

$$\tau = \frac{V_R}{V^0_\tau} = \frac{1}{(K_1 + K_2)C_{A_1}}(C^0_{A_1} - C_{A_1}), \qquad \text{(I.2.88)}$$

sau:

$$C_{A_1} = \frac{C^0_{A_1}}{[1 + (K_1 + K_2)\tau]}.$$

Ecuaţiile de bilanţ ale celorlalte două componente se obţin ca şi în cazul precedent:

$$\tau = \frac{[1 + (K_1 + K_2)\tau]}{K_1 C^0_{A_1}} C_{A_1'}; \qquad C_{A_1'} = \frac{K_1 C^0_{A_1}\tau}{[1 + (K_1 + K_2)\tau]},$$

şi,

$$\tau = \frac{[1 + (K_1 + K_2)\cdot\tau]}{K_2 C^0_{A_1}} C_{A_2'}; \qquad C_{A_2'} = \frac{K_2 C^0_{A_1}\tau}{[1 + (K_1 + K_2)\tau]}.$$

2.4.3.2.2.3. Reacţii reversibile

Pentru exemplificare se consideră reacţiile monomoleculare:

$$\nu_{A_1} A_1 \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}} \nu_{A_1'} A_1'.$$

Ecuaţiile cinetice ale reacţiei directe şi indirecte au forma:

$$-r_{A_1} = K_1 C_{A_1} \quad \text{şi} \quad -r_{A_1'} = K_2 C_{A_1'}.$$

Modelul macrocinetic reacţie reversibilă se va exprima prin ecuaţia cinetică:

$$-r_{A_1} = \frac{1}{\nu_{A_1}}(-r_{A_1}) = (-r_{A_1}) - (-r_{A_1'}) = K_1 C_{A_1} - K_2 C_{A_1'}. \qquad \text{(I.2.89)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Introducerea acestui model macrocinetic în modelul matematic al reactorului continuu ideal (I.2.71) duce la ecuația:

$$-\frac{dn_{A_1}}{V d\tau} = K_1 C_{A_1} - K_2 C_{A_1'}.$$

De această dată este util să se introducă gradul de transformare al reactantului, prin aceasta obținîndu-se:

$$\frac{d\eta_{A_1}}{d\tau} = K_1 - (K_1 + K_2)\eta_{A_1}.$$

Deoarece la echilibru $d\eta/d\tau = 0$ rezultă:

$$K_2 = \frac{1-\eta^e}{\eta^e} K_1;\ K_1 + K_2 = \frac{K_1}{\eta^e},$$

și respectiv:

$$\frac{d\eta_{A_1}}{d\tau} = K_1 \frac{\eta^e - \eta}{\eta^e}. \qquad \text{(I.2.90)}$$

În cazul reactorului cu deplasare ideală ecuația (I.2.90) se integrează astfel:

$$K_1\tau = \frac{K_1 V_R}{V_\tau^o} = \eta^e \int_0^\eta \frac{d\eta}{\eta^e - \eta},$$

și:

$$\tau = \frac{V_R}{V_\tau^o} = \frac{\eta^e}{K_1} \ln \frac{\eta^e}{\eta^e - \eta}.$$

În cazul reactorului cu amestecare ideală, ecuația (I.2.90) se integrează astfel:

$$K_1\tau = \frac{\eta^e}{\eta^e - \eta} \int_0^\eta d\eta = \frac{\eta^e \cdot \eta}{\eta^e - \eta}.$$

2.4.3.2.3. Procesul are loc în reactoare multiple

În unele situații producția urmărită, din diferite considerente, nu se poate realiza într-un singur reactor. Se utilizează, în aceste cazuri un număr oarecare de reactoare individuale, legate în serie sau în paralel. Ansamblul acestor reactoare reprezintă reactorul multiplu.

2.4.3.2.3.1. **Reactoare cu deplasare ideală legate în serie.**

Reactorul multiplu format din j reactoare este reprezentat schematic în figura I.2.9. Modelul matematic al unui reactor oarecare i este exprimat prin relaţia:

$$\left(\frac{V_R}{V_\tau^o}\right)_i = (C_{A_K}^o)_i \int_{\eta^{i-1}}^{\eta^{i+1}} \frac{d\eta}{(-r_{A_K})}. \tag{I.2.91}$$

Fig. I.2.9 — Reactoare continui aşezate în serie.

Bilanţul componentului A_K pentru toate j reactoare este dat prin:

$$\frac{V_R}{C_{A_K}^o V_\tau^o} = \sum_{i=1}^{j}\left(\frac{V_R}{C_{A_K}^o V_\tau^o}\right)_i = \frac{(V_R)_1 + \cdots + (V_R)_j}{C_{A_K}^o V_\tau^o} = \int_0^{\eta}\frac{d\eta}{(-r_{A_K})} + \cdots + \int_{\eta^{(j-1)}}^{\eta^{(j)}}\frac{d\eta}{(-r_{A_K})},$$

sau,

$$\frac{V_R}{C_{A_K}^o V_\tau^o} = \int_0^{\eta^{(j)}}\frac{d\eta}{(-r_{A_K})}. \tag{I.2.92}$$

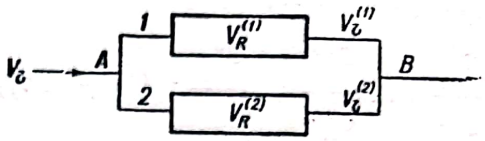
Ecuaţia (I.2.92) reprezintă modelul matematic al reactorului multiplu alcătuit din reactoare cu deplasare ideală în serie. Un astfel de model coincide cu cel al unui reactor individual cu volumul egal cu cel al reactorului multiplu.

2.4.3.2.3.2. **Reactoare cu deplasare ideală legate în paralel**

Reactorul multiplu format din două reactoare legate în paralel este reprezentat schematic în figura I.2.10. Modelele matematice ale celor două reactoare individuale se exprimă prin:

$$\frac{(V_R)_1}{V_\tau^{(1)}} = C_{A_K}^o \int_0^{\eta_1}\frac{d\eta}{(-r_{A_K})}; \quad \frac{(V_R)_2}{V_\tau^{(2)}} = C_{A_K}^o \int_0^{\eta_2}\frac{d\eta}{(-r_{A_K})}.$$

Fig. I.2.10 — Reactoare continui legate în paralel.



Dacă fluidele care se întîlnesc în B au aceeași compoziție și debitele pe linia (*1*) și (*2*) sînt egale, modelul matematic al reactorului multiplu se exprimă prin ecuația:

$$\tau = \frac{V_R^{(1)} + V_R^{(2)}}{2V_\tau^{(1)}} = \frac{V_R^T}{2V_\tau^{(1)}} = C_{A_K}^o \int_0^\eta \frac{d\eta}{(-r_{A_K})}. \qquad (I.2.93)$$

2.4.3.2.3.3. **Reactoare cu amestecare ideală legate în serie**

Într-un astfel de reactor multiplu, reprezentat principial tot prin figura I.2.9, concentrația C_{A_K} este aceeași în întreg volumul unui reactor individual, scade însă de la un reactor individual la altul. Modelul matematic al reactorului i are forma:

$$\left(\frac{V_R}{V_\tau}\right)_i = -\frac{1}{(-r_{A_K})_i}(C_{A_K}^i - C_{A_K}^{i-1}) = \tau_i. \qquad (I.2.94)$$

Pentru stabilirea modelului matematic al reactorului multiplu este necesar, de această dată, să se înlocuiască $(-r_{A_K})$ cu modelul macrocinetic. În cazul cel mai simplu $-r_{A_K} = KC_{A_K}$ și ecuația (I.2.94) capătă forma:

$$\tau_i = \left(\frac{V_R}{V_\tau}\right)_i = -\frac{1}{K}\left(\frac{C_{A_K}^i - C_{A_K}^{i-1}}{C_{A_K}^i}\right) = -\frac{1}{K}\left(1 - \frac{C_{A_K}^{i-1}}{C_{A_K}^i}\right).$$

De aici:

$$\frac{C_{A_K}^{i-1}}{C_{A_K}^i} = 1 + K\tau_i.$$

Pentru toate cele j reactoare se poate scrie:

$$\frac{C_{A_K}^o}{C_{A_K}^{(1)}} = 1 + K\tau_1; \ \ldots; \ \frac{C_{A_K}^{i-1}}{C_{A_K}^i} = 1 + K\tau_i; \ \ldots; \ \frac{C_{A_K}^{j-1}}{C_{A_K}^j} = 1 + K\tau_j;$$

Dacă se presupune că

$$\tau_1 = \tau_2 = \ldots \tau_j,$$

şi se fac produsele,

$$\frac{C^o_{A_K}}{C^{(1)}_{A_K}} \cdot \frac{C^{(1)}_{A_K}}{C^{(2)}_{A_K}} \cdots \frac{C^{j-1}_{A_K}}{C^{j}_{A_K}} = \frac{C^o_{A_K}}{C^{j}_{A_K}}; \quad (1 + K\tau)_1 (1 + \tau K)_2 \cdots (1 + K\tau)_j = (1 + K\tau)^j,$$

se obţine relaţia:

$$\frac{C^o_{A_K}}{C^{j}_{A_K}} = (1 + K\tau)^j. \tag{I.2.95}$$

Modelul reactorului individual din seria celor j reactoare poate fi exprimat şi prin ecuaţia:

$$K\tau = \left(\frac{C^o_{A_K}}{C^{j}_{A_K}}\right)^{1/j} - 1.$$

Modelul reactorului multiplu format din seria a j reactoare individuale cu amestecare ideală se va exprima prin ecuaţia:

$$Kj\tau = j\left[\left(\frac{C^o_{A_K}}{C^{j}_{A_K}}\right)^{1/j} - 1\right]. \tag{I.2.96}$$

Se poate determina analitic şi modelul matematic pentru cazul cînd modelul macrocinetic se exprimă ca ecuaţie cinetică a unei reacţii bimoleculare, de ordinul 2. În acest caz, ecuaţia (I.2.94), devine:

$$\tau_i = \left(\frac{V_R}{V_\tau}\right)_i = \frac{1}{K} \frac{C^{i-1}_{A_K} - C_{A_K}}{C^2_{A_K}}.$$

Se presupune că:

$$\tau_1 = \ldots = \tau_i = \ldots \tau_j.$$

Modelul matematic al fiecărui reactor individual

$$(K\tau)_1 = \frac{C^o_{A_K} - C^1_{A_K}}{(C^1_{A_K})^2}; \ \ldots; \ (K\tau)_i = \frac{C^{i-1}_{A_K} - C^i_{A_K}}{(C^i_{A_K})^2}; \ \ldots; \ (K\tau)_j = \frac{C^{j-1}_{A_K} - C^j_{A_K}}{(C^j_{A_K})^2}.$$

De aici:

$$K\tau(C^1_{A_K})^2 + C^1_{A_K} - C^o_{A_K} = 0; \ \ldots; \ K\tau(C^j_{A_K})^2 + C^j_{A_K} - C^{j-1}_{A_K} = 0.$$

Scanned with OKEN Scanner

Concentrația reactantului A_K la ieșirea din fiecare reactor individual se exprimă prin relațiile:

$$\left(C^1_{A_K}\right) = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4K\tau C^o_{A_K}}}{2K\tau}; \quad \left(C^2_{A_K}\right) = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4K\tau\left(C^1_{A_K}\right)}}{2K\tau} =$$

$$= \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4K\tau \dfrac{1 \pm \sqrt{1 + 4K\tau C^o_{A_K}}}{2K\tau}}}{2K\tau} = \frac{-1 + \sqrt{-1 \pm 2\sqrt{1 + 4K\tau C^o_{A_K}}}}{2K\tau},$$

$$\left(C^3_{A_K}\right) = \frac{-1 \pm \sqrt{1 + 4K\tau\left(C^2_{A_K}\right)}}{2K\tau} = \frac{-1 + \sqrt{-1 \pm 2\sqrt{-1 \pm 2\sqrt{1 + 4K\tau C^o_{A_K}}}}}{2K\tau}$$

$$\left(C^j_{A_K}\right) = \frac{-1 + \sqrt{-1 + \ldots + 2\sqrt{1 + 4K\tau C^o_{A_K}}}}{2K\tau}.$$

Descrierea reactorului multiplu alcătuit din reactoare cu amestecare ideală legate în serie se poate face și prin intermediul unei metode grafice. Aceasta din urmă poate fi aplicată în cazurile cînd nu se poate folosi metoda analitică indicată mai sus. Metoda grafică constă în trasarea curbei pe diagrama $(-r_{A_K}) - C_{AK}$ și fixarea mărimii C^o_{AK}. În conformitate cu reprezentările indicate în figura I.2.11, dreapta dusă din C^o_{AK} pînă la întretăierea cu curba trasată are următoarea pantă:

$$-\frac{-r_{A_K}}{C^o_{A_K} - C^1_{A_K}} = -\frac{1}{\tau_1}.$$

O astfel de pantă exprimă conform ecuației (I.2.94) un termen al modelului matematic al fiecărui reactor individual. Dacă se cunoaște sau se

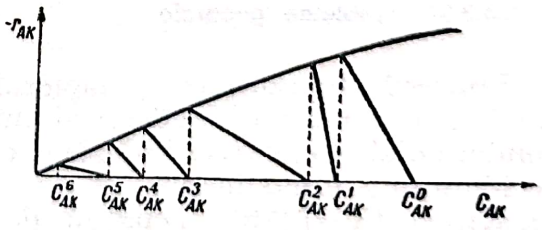


Fig. I.2.11 – Metoda grafică pentru determinarea compoziției în reactorul multiplu alcătuit dintr-o serie de reactoare cu amestecare ideală.

fixează timpul spațial pentru fiecare reactor individual, se construiește dreapta cu panta $1/\tau_i$, se coboară perpendiculara punctului de intersecție și se găsește concentrația la ieșirea din reactor.

2.4.3.2.3.4. Reactoare cu deplasare ideală şi cu amestecare ideală legate în serie

Un astfel de reactor multiplu este cel reprezentat schematic în figura I.2.12, alcătuit dintr-un reactor cu deplasare şi unul cu amestecare ideală. Modelele matematice ale reactoarelor individuale se scriu sub forma:

$$\frac{V_R^{(1)}}{\left(C^0_{A_K}\right)_1 V_\tau} = \int_0^{\eta_1} \frac{\mathrm{d}\eta}{\left(-r_{A_K}\right)}; \quad \frac{V_R^{(2)}}{\left(C^0_{A_K}\right)_2 V_\tau} = \frac{\eta_{(2)} - \eta_{(1)}}{\left(-r_{A_K}\right)}.$$

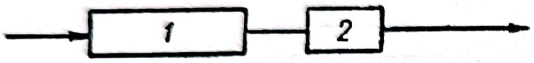


Fig. I.2.12 — Reactor multiplu, format dintr-un reactor cu deplasare ideală (*1*) şi unul cu amestecare ideală (*2*), în serie.

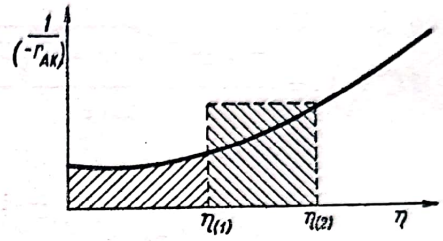


Fig. I.2.13 — Metoda grafică pentru calculul reactorului multiplu reprezentat în figura I.2.12.

Pentru a calcula gradele respective de transformare ale reactantului A_K se trasează curba pe diagrama $1/-r_{A_K} - \eta$ şi în conformitate cu reprezentările indicate în figura I.2.13, se găsesc gradele de transformare urmărite. În mod similar se efectuează calculul pentru reactorul multiplu provenit din alte combinaţii de reactoare în serie.

2.4.3.3. Descrierea procesului care se desfăşoară după modelul macrocinetic reacţie, în regim adiabatic, în condiţiile curgerii ideale şi fără variaţie de volum

2.4.3.3.1. Probleme generale

Procesul tip amestecare moleculară-reacţie chimică este descris matematic, în condiţiile desfăşurării după modelul macrocinetic reacţie, regimului adiabatic, curgerii ideale şi absenţei variaţiei de volum prin ecuaţia echilibrului termodinamic, în cazul reacţiilor reversibile, ecuaţia modelului macrocinetic (I.2.61), ecuaţiile de bilanţ ale componentelor (I.2.67.) sau (I.2.71.) şi ecuaţia de bilanţ termic. Aceasta din urmă are forma:

$$\frac{\partial(mC_pT)}{V\,\mathrm{d}\tau} = -w_x \frac{\partial(\rho C_p T)}{\partial x} - (-\dot{r}). \qquad \text{(I.2.97.)}$$

Scanned with OKEN Scanner

În regimul abiabatic mărimea $(-\dot{r})$ reprezintă viteza procesului de degajare sau de consum de căldură:

$$-\dot{r} = (-r_{A_K})(\pm \Delta_R H).$$

Ecuația obținută la desfășurarea procesului într-un reactor ideal, este numită obișnuit ecuația abiabatei. O variantă a acesteia este ecuația profilului de temperatură în masa de reacție. Pentru a se pune în evidență influența temperaturii asupra variației compoziției în timp se alcătuiește și ecuația profilului de concentrație în regim abiabatic.

2.4.3.3.2. Ecuația adiabatei

Ecuația (I.2.97.) capătă pentru un reactor ideal forma:

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta H)}{V\,\mathrm{d}\tau} = -(-r_{A_K})(\pm \Delta_R H). \tag{I.2.98}$$

Mărimea τ din această ecuație este timpul spațial pentru reactorul continuu ideal și timpul de reacție în reactorul discontinuu ideal. În același timp, cum se știe, în reactorul ideal:

$$\frac{\mathrm{d}n_{A_K}}{V\,\mathrm{d}\tau} = -(-r_{A_K}).$$

Ținînd seama de această relație, ecuația (I.2.98) devine:

$$\mathrm{d}(\Delta H) = \mathrm{d}n_{A_K}(\pm \Delta_R H),$$

sau,

$$\mathrm{d}(\Delta H) = -n^{\circ}_{A_K}\,\mathrm{d}\eta_{A_K}(\pm \Delta_R H).$$

Se poate face integrarea în condițiile:

$$\frac{1}{(\pm \overline{\Delta_R H})}\int_{\Delta H_0}^{\Delta H} \mathrm{d}(\Delta H) = -n^{\circ}_{A_K}\int_{\eta_0}^{\eta} \mathrm{d}\eta_{A_K}.$$

De aici:

$$\Delta H - \Delta H_0 = -n^{\circ}_{A_K}(\pm \overline{\Delta_R H})(\eta_{A_K} - \eta^{\circ}_{A_K}).$$

Această ecuație poate fi adusă și la alte forme:

$$mC_pT - m^{\circ}C^{\circ}_pT^{\circ} = -n^{\circ}_{A_K}(\pm \overline{\Delta_R H})(\eta_{A_K} - \eta^{\circ}_{A_K}),$$

sau:

$$\rho VC_pT - \rho^{\circ}VC^{\circ}_pT^{\circ} = -VC^{\circ}_{A_K}(\pm \overline{\Delta_R H})(\eta_{A_K} - \eta^{\circ}_{A_K}),$$

Scanned with OKEN Scanner

sau:

$$\rho C_p T - \rho^o C_p^o T^o = - C_{A_K}^o (\pm \overline{\Delta_R H})(\eta_{A_K} - \eta_{A_K}^o).$$

Dacă se consideră valorile medii pentru densitate şi căldură specifică se ajunge la ecuaţia adiabatei de forma:

$$T - T_0 = - \frac{C_{A_K}^o (\pm \overline{\Delta_R H})}{\bar{\rho} \cdot \bar{C}_p} (\eta_{A_K} - \eta_{A_K}^o), \qquad \text{(I.2.99)}$$

sau:

$$\eta_{A_K} - \eta_{A_K}^o = - \frac{\bar{\rho} \cdot \bar{C}_p}{C_{A_K}^o (\pm \overline{\Delta_R H})} (T - T_o) = - A(T - T_o).$$

Mărimile medii considerate se stabilesc cu ajutorul relaţiilor:

$$\bar{\rho} = \frac{\rho^o + \rho}{2}; \quad C_p = \frac{C_p^o + C_p}{2}; \quad \overline{\Delta_R H} = \frac{(\Delta_R H)^o + (\Delta_R H)}{2},$$

mărimile cu „*o*" fiind cele corespunzătoare masei de reacţie iniţiale şi celelalte masei de reacţie finale.

Ecuaţia adiabatei se reprezintă pe diagrama $\eta - T$ sub forma unei drepte cu panta A:

$$\eta_{A_K} = \eta_{A_K}^o - AT_o + AT. \qquad \text{(I.2.100)}$$

În conformitate cu reprezentările indicate în figura I.2.14, adiabata are poziţia (*1*) pentru reacţii exoterme şi (*2*) pentru acelea endoterme. Mărirea

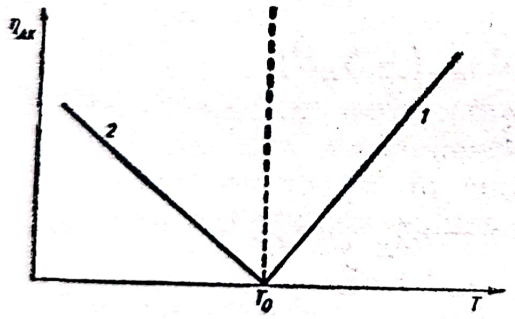


Fig. I.2.14 — Reprezentarea grafică a adiabatei
1 — reacţie exotermă; *2* — reacţie endotermă.

sau micşorarea concentraţiei iniţiale $C_{A_K}^o$ constituie cea mai importantă măsură, care poate fi luată în scopul schimbării pantei adiabatei.

2.4.3.3.3. Ecuaţia profilului temperaturii

Pentru stabilirea acestei ecuaţii se înlocuieşte mărimea K şi η din modelul macrocinetic cu cîte o relaţie de tipul $a + bT$, se introduce modelul macrocinetic transformat în ecuaţia bilanţului termic şi se integrează. Pentru

exemplificare, se consideră modelul macrocinetic reprezentat prin ecuația cinetică a reacției monomoleculare $(-r_{A_K}) = KC^0_{A_K}(1 - \eta_{A_K})$.

Dependența dintre constanta vitezei de reacție și temperatură se exprimă, în limitele date, prin ecuația:

$$K = a + bT.$$

Valorile a și b se determină prin intermediul tabelului cu date $K = f(T)$, obținute din relația cunoscută,

$$K = K_1 e^{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{\text{max}}} - \frac{1}{T_1}\right)},$$

după introducerea valorilor experimentale K, K_1 și E. Dependența dintre gradul de transformare și temperatură se exprimă prin ecuația adiabatei. În cazul $\eta^0_{A_K} = 0$, ecuația adiabatei se scrie sub forma:

$$1 - \eta_{A_K} = 1 + AT_0 - AT = P - AT.$$

Ținînd seama de aceste transformări, modelul macrocinetic se scrie sub forma:

$$-r_{A_K} = C^0_{A_K}(a + bT)(P - AT).$$

Prin introducerea modelului macrocinetic în ecuația bilanțului termic al reactorului ideal se ajunge la relația:

$$\frac{d(\rho C_p T)}{d\tau} = -C^0_{A_K}(a + bT)(P - AT)(\pm\Delta_R H),$$

sau:

$$\frac{dT}{d\tau} = -\frac{C^0_{A_K}(\pm\overline{\Delta_R H})}{\bar{\rho}\cdot\overline{C_p}}(a + bT)(P - AT),$$

sau încă:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{A}(a + bT)(P - AT). \qquad \text{(I.2.101)}$$

În cazul reactorului discontinuu ideal sau a celui continuu cu deplasare ideală se poate scrie:

$$\tau = A\int_{T_0}^{T}\frac{dT}{(a + bT)(P - AT)},$$

și respectiv:

$$\tau = \frac{A}{aA + bP}\ln\frac{(a + bT)(P - AT^0)}{(P - AT)(a + bT^0)} \qquad \text{(I.2.102)}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau:

$$T = \frac{a + (a + bT^o)(1 + A\,T^o)e^{R\tau}}{b + A(a + bT^o)e^{R\tau}},$$

în care $R = a + \frac{b}{A} + bT_o$. τ este timpul de reacţie în reactorul discontinuu şi timpul spaţial în cel continuu. În cazul reactorului cu amestecare ideală se obţin relaţiile:

$$\tau = \frac{V_R}{V_\tau} = \frac{A}{(a + bT)(P - AT)} \int_0^T \mathrm{d}T\,; \quad \tau = \frac{A(T - T_0)}{(a + bT)(P - AT)}. \qquad \text{(I.2.103)}$$

2.4.3.3.4. Ecuaţia profilului concentraţiei

De această dată, modelul macrocinetic se transformă înlocuind constanta vitezei de reacţie printr-o relaţie de tipul $K = a + b\eta$. În acest scop se stabileşte, ca şi în cazul precedent, relaţia $K = a + bT$. După aceasta se înlocuieşte T cu expresia corespunzătoare ecuaţiei adiabatei,

$$T = T_o + \frac{\eta}{A} = T_o + B\eta,$$

şi respectiv:

$$K = a + bT = a + bT_o + bB\eta = M + N\eta,$$

Modelul macrocinetic transformat are forma:

$$-r_{A_K} = C^o_{A_K}(M + N\eta)(1 - \eta). \qquad \text{(I.2.104)}$$

Ecuaţia bilanţului componentei A_K în reactorul ideal capătă forma:

$$\frac{\mathrm{d}\eta_{AK}}{\mathrm{d}\tau} = (M + N\eta)(1 - \eta).$$

Ecuaţia profilului concentraţiei în reactorul discontinuu ideal sau în cel cu deplasare ideală se exprimă prin:

$$\tau = \int_0^\eta \frac{\mathrm{d}\eta}{(M + N\eta)(1 - \eta)}; \quad \tau = \frac{1}{M + N} \ln \frac{M + N\eta}{M(1 - \eta)},$$

sau:

$$\eta = \frac{e^{(M+N)\tau} - 1}{e^{(M+N)\tau} + \frac{N}{M}}. \qquad \text{(I.2.105)}$$

Scanned with OKEN Scanner

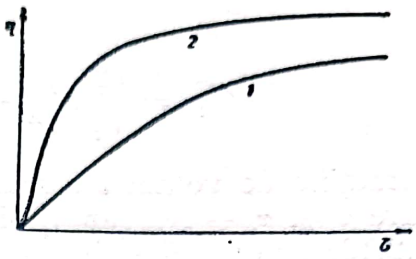


Fig. I.2.15 — Ecuația profilului concentrației:
1 — regim izoterm; *2* — regim adiabatic.

În figura I.2.15 sînt reprezentate pe diagrama $\eta-\tau$ curbele corespunzătoare ecuației (I.2.105) și ecuație (I.2.69).

Ecuația profilului concentrației în reactorul cu amestecare ideală se exprimă prin relațiile:

$$\tau = \frac{\eta}{(M + N\eta)(1 - \eta)}; \quad \eta = \frac{-[1 + (M - N)\tau] \pm \sqrt{[1 + (M - N)\tau]^2 + 4MN\tau^2}}{2N\tau}. \tag{I.2.106}$$

2.4.3.4. Descrierea procesului care se desfășoară după modelul macrocinetic reacție, fără variație de volum, în regim izoterm și în condițiile curgerii reale

2.4.3.4.1. Posibilitățile descrierii cantitative

Procesul tip amestecare moleculară-reacție chimică poate fi descris cantitativ la desfășurarea după modelul macrocinetic reacție și în condiții de curgere reale, prin intermediul modelului matematic al reactorului continuu ideal și al datelor experimentale asupra distribuției timpului de staționare. De asemenea se poate considera că, în condițiile specificate, poate exista și posibilitatea descrieirii matematice prin combinarea, pe zonele reactorului real, a modelelor matematice ale reactoarelor cu deplasare și cu amestecare ideală. În ultimul caz, se face apel la ceea ce se numește un model mixt.

2.4.3.4.2. Descrierea prin intermediul distribuției timpului de staționare

În cazul curgerii reale vîrstele punctelor macroscopice în interior sau la ieșirea din reactor sînt, în general, diferite. Se presupune, așa dar, că se poate împărți masa de reacție la ieșirea din reactor după vîrstă, respectiv după timpul de staționare, în M porțiuni. Pe această bază rezultă:

$$n_{A_K} = n^A_{A_K} + \ldots + n^M_{A_K}.$$

Această ecuație poate fi adusă la forma:

$$V_\tau C_{A_K} = C^A_{A_K} V^A_\tau + \ldots + C^M_{A_K} V^M_\tau,$$

Scanned with OKEN Scanner

sau:

$$\bar{C}_{A_K} = \frac{V_\tau^A}{V_\tau} C_{A_K}^A + \ldots + \frac{V_\tau^M}{V_\tau} C_{A_K}^M. \qquad \text{(I.2.107.)}$$

Deoarece fracţiile de volum ale masei de reacţie cu timpul de staţionare cuprins între τ_s şi $\tau_s + \Delta\tau_s$ sau τ_s şi $\tau_s + d\tau_s$ sînt date prin $E\Delta\tau_s$ şi $Ed\tau_s$, ecuaţia (I.2.107). poate fi scrisă sub forma:

$$\bar{C}_{A_K} = \sum_A^M c_{A_K}^i E(\tau_s)\Delta\tau_s,$$

sau:

$$\bar{C}_{A_K} = \int_0^{+\infty} C_{A_K} E(\tau_s) d\tau_s. \qquad \text{(I.2.108)}$$

Mărimea C_{A_K} se stabileşte prin intermediul modelului matematic al reactorului ideal. Astfel, pentru reactorul continuu cu deplasare ideală şi modelul macrocinetic $-r_{A_K} = KC_{A_K}$ mărimea C_{A_K} are, cum se ştie, forma:

$$C_{A_K} = C_{A_K}^o e^{-K\tau}.$$

Ecuaţia (I.2.108) capătă pentru acest caz forma:

$$\bar{C}_{A_K} = \int_0^{+\infty} C_{A_K}^o e^{-K\tau_s} E(\tau_s) d\tau_s,$$

sau:

$$\frac{\bar{C}_{A_K}}{C_{A_K}^o} = \int_0^{+\infty} e^{-K\tau_s} E(\tau_s) d\tau_s.$$

Mărimea $E(\tau_s)$ se calculează din curbele **C** sau **F** determinate experimental. Integrarea grafică sau numerică se poate face în cazurile cînd modelul macrocinetic este exprimat printr-o ecuaţie liniară.

2.4.3.4.3. Descrierea prin intermediul modelelor mixte

Modelul mixt are la bază consideraţia că reactorul real poate fi descris matematic prin împărţirea acestuia în zone de curgere. În cazul prezentat aici, zonele de curgere cu care se poate construi modelul mixt sînt: zone de curgere cu deplasare ideală, zone de curgere cu amestecare ideală şi zone stagnante.

Scanned with OKEN Scanner

2.4.3.5. Descrierea procesului care se desfăşoară după modelul macrocinetic transfer

2.4.3.5.1. Probleme generale

Procesul tip amestecare moleculară-reacţie chimică se poate desfăşura după modelul macrocinetic transfer, la o presiune oarecare, dacă contactul dintre fazele reactant se realizează la o temperatură, la care viteza de reacţie este mult mai mare decît viteza de transfer către şi de la suprafaţa de contact. La o temperatură mai mică procesul nu mai decurge după acest mecanism macrocinetic. În genere, temperatura necesară pentru a asigura mecanismul macrocinetic de transfer este mult mai mare decît temperatura obişnuită. De aceea, ar trebui ca fiecare fază reactant să se încălzească în prealabil pînă la temperatura necesară şi numai după aceea să se realizeze contactul acestora. O astfel de metodă nu se foloseşte practic. Există însă cazuri cînd, după amestecarea fazelor reactant la temperatura obişnuită, datorită reacţiei puternic exoterme, căldura se degajă cu o viteză mult mai mare decît viteza cu care poate fi eliminată; creşterea locală de temperatură poate fi aşa de mare încît se ajunge la explozie. Pentru a sublinia condiţiile de explozie se poate folosi reprezentarea grafică, în coordonatele $\frac{d(\rho C_p T)}{d\tau} - T$, a datelor care reprezintă viteza locală de degajare de căldură (*1*), dată prin relaţia:

$$\frac{d(\rho C_p T)}{d\tau} = -(-r_{AK})(-\Delta_R H).$$

şi viteza locală de eliminare de căldură (*2*) dată prin relaţia:

$$\frac{d(\rho C_p T)}{d\tau} = K \cdot \Delta T = -(-q_c).$$

În fig. I.2.16 sînt reprezentate cele trei posibilităţi caracteristice. În condiţiile figurii I.2.16 *a*, viteza de degajare de căldură este iniţial mai

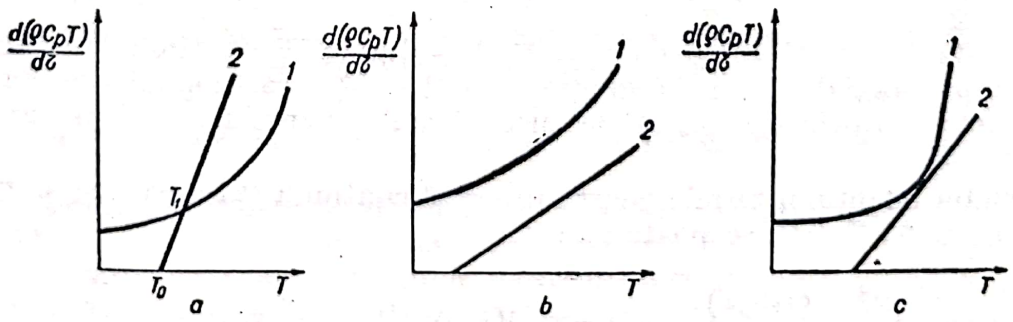


Fig. I.2.16 — Reprezentarea grafică a vitezei de degajare (*1*) şi de eliminare a căldurii (*2*).

mare decît cea de transfer şi temperatura masei de reacţie creşte pînă la T_1, aici vitezele rămîn egale şi, ca urmare, temperatura nu mai creşte. În condiţiile indicate în figura I.2.16 *b*, viteza de degajare de căldură depăşeşte continuu viteza de eliminare a căldurii, temperatura masei de reacţie creşte continuu şi se ajunge la explozie. Situaţia intermediară, între cele două cazuri extreme, este reprezentată în figura I.2.16 *c*.

Pentru realizarea procesului, în unele cazuri, se foloseşte metoda de contact dintre fazele reactant, cunoscută sub numele de flacără. De această dată, fazele reactant se încălzesc în prealabil pînă la temperatura necesară, procesul decurgînd continuu şi staţionar, după mecanismul macrocinetic de transfer. Acest mecanism se întîlneşte în industria chimică anorganică, doar în sinteza HCl şi P_2O_5. De aceea, nu se va insista asupra acestui mod de desfăşurare a procesului chimic tip amestecare moleculară-reacţie chimică.

Se poate presupune apoi că există cazuri în care, după amestecarea fazelor reactant la o temperatură relativ joasă, reacţia şi ca urmare, căldura se degajă în fiecare punct macroscopic din volum. Procesul va decurge adiabatic. Cu creşterea temperaturii masei de reacţie se modifică însă mecanismul macrocinetic şi procesul va trece de la mecanismul macrocinetic reacţie la mecanismul macrocinetic transfer. Dacă rolul acestuia din urmă este însemnat procesul va putea fi descris matematic pe baza modelului macrocinetic transfer.

Ecuaţia bilanţului componentului valoros are, în cazul desfăşurării procesului tip amestecare moleculară-reacţie chimică după modelul macrocinetic transfer, forma:

$$\frac{\partial n_{A_K}}{V\,\partial\tau} = -\,w_x\,\frac{\partial n_{A_K}}{V\,\partial x} + C_{A_K}(-r_{A_K})\,\Delta V^* - (-q_{A_K}). \qquad \text{(I.2.109)}$$

Această ecuaţie poate fi scrisă, pentru procesul discontinuu sau pentru procesul continuu staţionar cu curgere ideală, sub forma simplă:

$$\frac{\mathrm{d}n_{A_K}}{V\,\mathrm{d}\tau} = -\,(-q_{A_K}). \qquad \text{(I.2.110)}$$

În această ecuaţie $V = V_o$ sau $V = V_o(1 + \mathrm{d}\eta)$, iar τ este timpul de reacţie sau timpul spaţial. Forma şi soluţia acestei ecuaţii vor depinde de ecuaţia modelului marocinetic, adică de mecanismul microcinetic al procesului de transfer.

Ecuaţia bilanţului termic pentru procesul continuu staţionar cu curgere ideală, cu $\Delta V^* = 0$, se poate scrie:

$$\frac{\mathrm{d}(\rho C_p T)}{\mathrm{d}\tau} = -\,(-r_{A_K})(\pm\,\Delta_R H) - (-q_c).$$

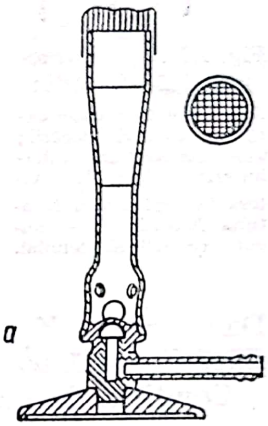
În mod obișnuit, viteza de degajare de căldură va fi mult mai mare decît aceea de transfer și ecuația modelului macrocinetic devine:

$$\frac{d(\rho C_p T)}{d\tau} = -(-q_c). \qquad \text{(I.2.111.)}$$

2.4.3.5.2. Procese în flacără

2.4.3.5.2.1. Tipuri de flacără staționară

Contactul fazelor reactant în cazul flăcării are două forme: amestecarea prealabilă a fazelor reactant și amestecarea fazelor reactant în timpul reacției. În figura I.2.17 *a* este reprezentat un arzător cu amestecare prealabilă și în figura I. 2.17. *b* un arzător cu amestecare în timpul reacției. În primul caz, amestecarea are loc la partea inferioară a tubului arzătorului și arderea are loc la capătul acestuia cu formarea conului flăcării. De la flacără are loc transferul de căldură pentru preîncălzirea amestecului. În cel de al doilea caz, fazele reactant sînt aduse prin tuburi diferite în zona de ardere. În acest ultim caz se deosebește flacăra de difuzie laminară și flacăra de amestecare turbulentă.



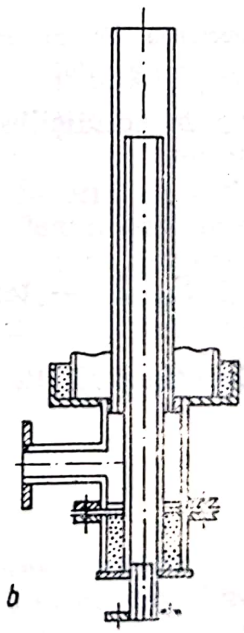


Fig. I.2.17 — Tipuri de reactoare cu flacără.

2.4.3.5.2.2. Descrierea proceselor în flacără

Descrierea matematică a procesului în flacără depinde de modul în care se concretizează și se simplifică sistemul ecuațiilor de bilanț care descriu procesul tip. În condițiile curgerii ideale se ia în considerație sistemul ecuațiilor (I.2.110) și (I.2.111) sau numai (I.2.110). Unii autori au căutat să descrie procesul în flacără presupunînd viteze comparabile între reacție și transfer; de aceea ecuațiile de bilanț ale componentelor și de bilanț termic s-au concretizat prin menținera termenului $-r_{A_K}$ și respectiv al termenului $(-r_{A_K})(-\Delta_R H)$. Acesta înseamnă de fapt, că procesul în flacără nu decurge totdeauna după modelul macrocinetic transfer, ci și după modelul macrocinetic intermediar. De asemenea, s-au descris procese în flacără și prin intermediul modelului fizic.

Se indică în continuare, fără însă să se insiste asupra teoriilor desfășurării procesului chimic în flacără, aspecte simplificate ale condițiilor hidrodinamice și termice de stabilitate a flăcării. În conformitate cu notațiile indicate în figura I.2.18, pentru caracterizarea flăcării

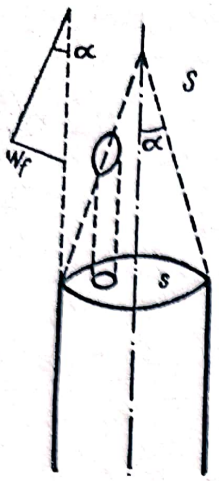


Fig. I.2.18 — Caracteristicile flăcării: S — suprafața exterioară a conului flăcării; s — aria secțiunii tubului arzătorului; W_f — viteza de deplasare a frontului flăcării; 2α — unghiul de vîrf al conului.

s-a introdus mărimea w_f, numită viteza de deplasare a frontului flăcării definită prin relația:

$$w_f = \frac{dV_{[]_g}}{S\,d\tau}.$$

Condiția de stabilitate hidrodinamică este dată prin egalitatea:

Debitul gazului prin tubul arzătorului = *Debitul gazului consumat în flacără.*

În cazul simplu cînd se presupune $w_f = ct$, conform ecuației de definiție, această egalitate se exprimă prin relația:

$$V_\tau = w_f \cdot S.$$

Dacă se notează cu s secțiunea tubului arzătorului se poate scrie

$$V_\tau = sw = S \sin \alpha \cdot w.$$

Din cele două ecuații rezultă:

$$w_f = w \sin \alpha.$$

Dacă $w_f S > V_\tau$ are loc fenomenul cunoscut sub numele de întoarcerea flăcării, dacă $w_f S < V_\tau$ fenomenul de desprindere a flăcării.

Condiția de stabilitate termică se exprimă prin egalitatea:

Densitatea de căldură consumată pentru încălzirea gazului. = *Densitatea de căldură transferată de la flacără la reactanți.*

sau în condițiile cele mai simple

$$mC_p(T_a - T_o)\frac{1}{s\tau} = \lambda(T_f - T_a). \qquad \text{(I.2.112.)}$$

T_o, T_a, T_f — temperatura inițială, temperatura de aprindere și temperatura flacării.

Ecuația (I.2.112) poate fi adusă la forma:

$$\rho V_\tau \tau C_p(T_a - T_o) = \lambda s\tau(T_f - T_a),$$

$$\rho sw C_p(T_a - T_o) = \lambda s(T_f - T_a)$$

De aici:

$$w = \frac{\lambda}{\rho C_p} \cdot \frac{T_f - T_a}{T_a - T_o}.$$

Scanned with OKEN Scanner

2.4.3.6. Descrierea procesului care se desfășoară după modelul macrocinetic intermediar

2.4.3.6.1. Descrierea matematică generală

Pentru descrierea matematică a procesului tip amestecare moleculară-reacție chimică, la desfășurarea acestuia după modelul macrocinetic intermediar, se pleacă firește de la cele trei tipuri de ecuații de bilanț în forma cea mai generală. Ecuația bilanțului componentului valoros, de exemplu, este de forma:

$$\frac{\partial n_{A_K}}{V\,\partial \tau} = -w_x \frac{\partial n_{A_K}}{V\,\partial x} + C_{A_K}(-r_{A_K})\,\Delta V^* - (-r_{A_K}) - (-q_{A_K}). \tag{I.2.113}$$

În cazul procesului continuu staționar, fără variație de volum, ecuația (I.2.113) devine:

$$-w_x \frac{\partial C_{A_K}}{\partial x} - (-r_{A_K}) - (-q_{A_K}) = 0.$$

Această ecuație, pentru reacția de ordinul 1 și pentru difuzie, capătă forma:

$$D \frac{d^2 C_{A_K}}{dx^2} - w_x \frac{dC_{A_K}}{dx} - KC_{A_K} = 0.$$

Pentru ipoteza $w_x = ct$, $T = ct$ și pentru condiții de univocitate corespunzătoare, se poate găsi soluția acestei ecuații diferențiale de ordinul 2, ajungîndu-se astfel la descrierea matematică a procesului. Pentru alte condiții găsirea soluției se complică. Rezolvarea devine dificilă și datorită faptului că mecanismul de transfer nu este de obicei cel molecular. Pentru descrierea procesului s-au elaborat, de aceea, unele modele speciale. Acestea din urmă se referă, mai ales, la reactoarele tubulare, deoarece în acestea se pot desfășura cu precădere procesele reale după modelul macrocinetic intermediar.

2.4.3.6.2. Modelul de dispersie

Modelul de dispersie se bazează pe analogia dintre amestecarea care apare în curgerea reală și procesele de difuzie. Acest model ia în considerație curgerea cu deplasare ideală peste care se suprapune într-o oarecare măsură amestecarea, numită curgere cu deplasare ideală dispersată. Gradul de amestecare în timpul curgerii este caracterizat prin coeficientul de dis-

persie. Pentru a se ajunge la un grad uniform de amestecare, are loc un proces de amestecare descris prin ecuaţia:

$$\frac{\partial C_{A_K}}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C_{A_K}}{\partial x^2}, \qquad \text{(I.2.114.)}$$

analoagă ecuaţiei lui F i c k care descrie procesul de difuzie, în care coeficientul de dispersie se concretizează în coeficientul de dispersie longitudinală D_L şi în coeficientul de dispersie radială D_R. Aceşti coeficienţi nu-şi schimbă valoarea pe lungime şi, corespunzător pe secţiune, rămînînd mărimi constante în orice punct al reactorului. Prin introducerea acestor doi coeficienţi se subliniază necesitatea de a face deosebire între amestecarea în direcţia curgerii şi în direcţie radială. De aici modelul de dispersie cu un parametru reprezentat prin ecuaţia

$$\frac{\partial C_{A_K}}{\partial \tau} = - w \frac{\partial C_{A_K}}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C_{A_K}}{dx^2},$$

sau ecuaţia

$$\frac{\partial C_{A_K}}{\partial \tau} = - w \frac{\partial C_{A_K}}{\partial x} + D_R \frac{\partial^2 C_{A_K}}{\partial R^2},$$

şi modelul de dispersie cu doi parametri:

$$\frac{\partial C_{A_K}}{\partial \tau} = - w \frac{\partial C_{A_K}}{\partial x} + D_L \frac{\partial^2 C_{A_K}}{\partial x^2} + D_R \frac{\partial^2 C_{A_K}}{\partial R^2}.$$

În cazul procesului chimic continuu şi staţionar un astfel de model, de exemplu cel cu dispersie axială, capătă forma:

$$D_L \frac{d^2 C_{A_K}}{dx^2} - w_x \frac{dC_{A_K}}{dx} - (-r_{A_K}) = 0. \qquad \text{(I.2.115)}$$

Prin introducerea mărimii l, fracţia din lungimea reactorului $l = x/L$, măsurată de la intrarea în reactor şi considerînd $w_x = w = L/\tau = L/\bar{\tau}_p$, ecuaţia (I.2.115) se poate aduce la forma:

$$\frac{D_L}{wL} \frac{d^2 C_{A_K}}{dl^2} - \frac{dC_{A_K}}{dl} - \frac{L}{w} (-r_{A_K}) = 0,$$

sau, ţinînd seama că $C_{A_K} = C^0_{A_K}(1 - \eta_{A_K})$, la forma:

$$\frac{D_L}{wL} \frac{d^2\eta}{dl^2} - \frac{d\eta}{dl} + \frac{L}{wC^0_{A_K}} (-r_{A_K}) = 0. \qquad \text{(I.2.116)}$$

În cazul reacţiei de ordinul 1, pentru reactoare cu orice fel de condiţii la intrare şi la ieşire, soluţia ecuaţiei (I.2.116) este:

$$\frac{C_{A_K}}{C^0_{A_K}} = 1 - \eta_{A_K} = \frac{4a \cdot e^{1/2\,Bo}}{(1+a)^2 e^{a/2\,Bo} - (1-a)^2 e^{-a/2\,Bo}}.$$

în care:

$$B_o = \frac{wL}{D_L}; \quad a = \sqrt{1 + \frac{4K\tau}{B_o}}.$$

Mărimea B_o poartă numele de criteriul lui Bodenștain sau criteriul de dispersie. Acest criteriu se determină experimental prin folosirea metodei stimul-răspuns. Datele experimentale obținute se interpretează pe baza comparării directe a curbelor experimentale $\mathbf{F} - \theta$ sau $\mathbf{C} - \theta$ cu aceleași curbe trasate teoretic, sau pe baza comparării parametrilor statistici ai acestor curbe. Pentru trasarea curbelor teoretice se pleacă de la ecuația procesului de amestecare, de exemplu, longitudinală:

$$w\frac{dC_{tr}}{dx} - D_L\frac{d^2C_{tr}}{dx^2} = 0.$$

Folosindu-se aceleași transformări, ca cele de mai sus, se ajunge la:

$$\frac{D_L}{wL}\frac{d^2C_{tr}}{dl^2} - \frac{dC_{tr}}{dl} = 0.$$

Soluția acestei ecuații este de tipul:

$$\mathbf{F}(\tau) = \frac{C_{tr}}{C^o_{tr}} = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\zeta} e^{-\zeta^2}\,d\zeta\right],$$

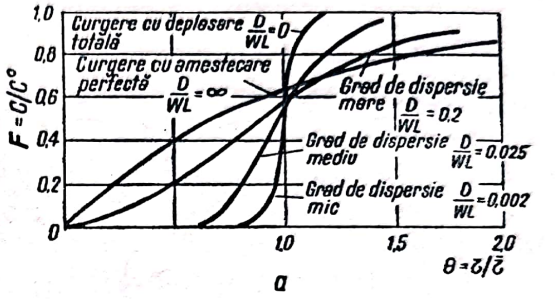
în care:

$$\zeta = \frac{l - w\tau}{\sqrt{4D_L\tau}} = \frac{1}{2}\sqrt{B_o}\,\frac{1-\theta}{\sqrt{\theta}}.$$

Pe diagrama $\mathbf{F}(\theta) - \theta$ se trasează curbele teoretice corespunzătoare și curbele experimentale. Prin comparare se găsește valoarea B_o. În figura I.2.19 sînt trasate curbe pe diagramele $\mathbf{F} - \theta$ (a) și pe $\mathbf{C} - \theta$(b) pentru așa numitele recipiente închise. În figura I.2.20, este reprezentat un astfel de reactor. Pentru curba $\mathbf{C}$ dintr-un recipient închis se obțin relațiile:

$$\bar{Q}_C = 1;$$

$$\sigma^2 = 2\,\frac{1}{B_o} - 2\left(\frac{1}{B_o}\right)^2(1 - e^{-B_o}).$$



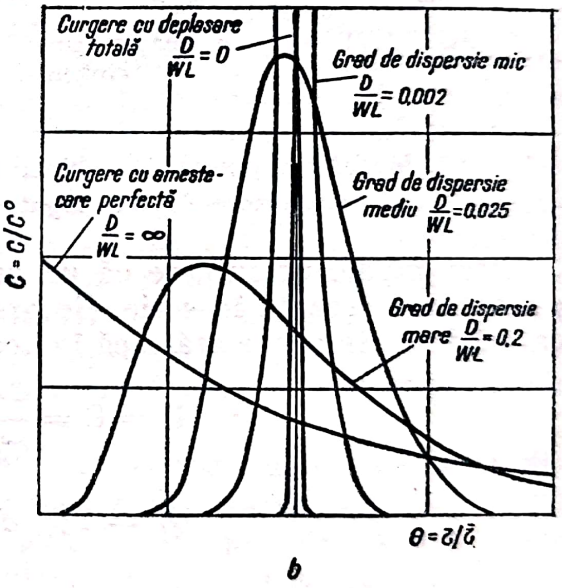


Fig. I.2.19 — Curbele $\mathbf{F}$ și $\mathbf{C}$ în recipiente închise.

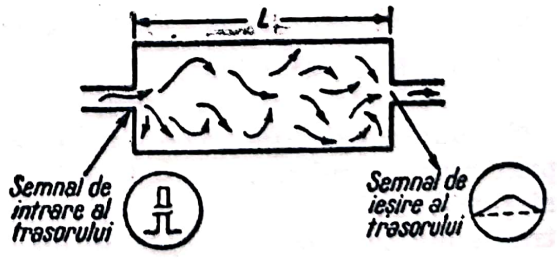


Fig. I.2.20 — Determinarea dispersiei într-un recipient închis.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru curba C într-un așa numit recipient deschis, reprezentat în figura I.2.21 *a*, se obțin relațiile:

$$\bar{Q}_C = 1 + 2\frac{1}{B_o} \text{ și } \sigma^2 = 2\frac{1}{B_o} + 8\left(\frac{1}{B_o}\right)^2,$$

iar pentru recipientele deschise închise, reprezentate în figura I.2.21 *b*, relațiile:

$$\bar{Q}_C = 1 + \frac{1}{B_o} \text{ și } \sigma^2 = 2\frac{1}{B_o} + 3\left(\frac{1}{B_o}\right)^2.$$

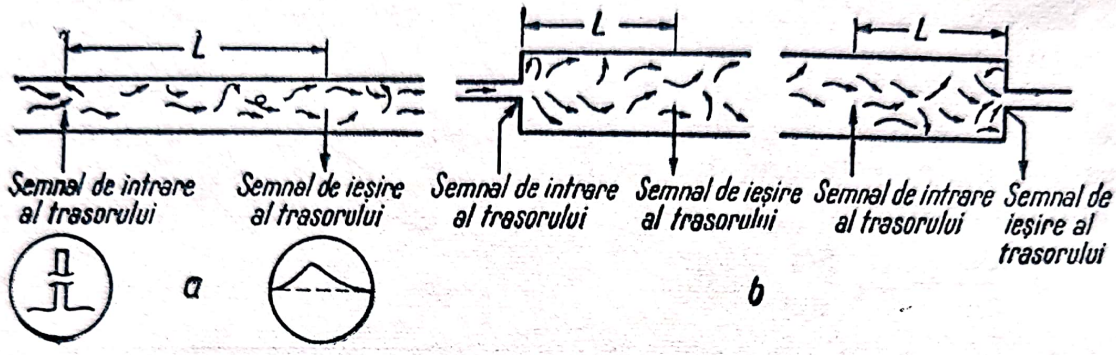


Fig. I.2.21 — Determinarea dispersiei într-un recipient deschis (*a*) și într-un recipient deschis-închis (*b*).

2.4.3.6.3. Modelul reactorului multiplu format din reactoare cu amestecare ideală legate în serie (Modelul celular)

Acest model presupune că un reactor tubular poate fi reprezentat prin j reactoare așezate în serie, fiecare cu amestecare ideală și egale între ele ca mărime. Se poate arăta că în acest caz sînt valabile relațiile:

$$\mathbf{E} = \mathbf{C} = \frac{C_{A_K}}{C^o_{A_K}} = \frac{j^j\,\theta^{j-1}}{(j-1)!}e^{-j\theta};$$

$$\bar{Q}_C = 1; \quad \sigma^2 = \frac{1}{j}; \quad j = \frac{B_o}{2}.$$

Prin măsurători experimentale se determină varianța sau criteriul de dispersie și se calculează numărul de reactoare j. Procesul se descrie apoi matematic după modelul reactorul multiplu respectiv.

2.4.3.6.4. Modelele mixte

Se poate presupune că este posibilă descrierea procesului și în acest caz prin modele mixte. Un astfel de model permite tratarea teoretică a curbei răspuns. Prin comparare, cu aceea obținută prin experiență directă, se trag concluzii asupra modelului mixt ales pentru descriere. Pentru construirea modelului mixt se vor lua în considerație, de această dată și zonele de curgere cu deplasare ideală dispersată.

Scanned with OKEN Scanner

2.5. ANALIZA PROCESULUI

2.5.1. Probleme generale

În orice linie tehnologică din industria chimică se urmărește, în principal, obținerea unui produs de cea mai bună calitate și la cel mai scăzut preț de cost. Aceste cerințe sînt legate de investițiile și cheltuielile de fabricație. Valoarea acestora din urmă este direct influențată de capacitatea de producție a liniei și de randamentul produsului chimic fabricat. Creșterea capacității de producție a liniei este determinată, în mare măsură, de capacitatea de producție a reactorului în care are loc procesul chimic fundamental. Creșterea capacității de producție a reactorului se poate realiza prin mărirea dimensiunilor sau vitezei procesului chimic. Mărirea randamentului produsului chimic se poate realiza acționînd asupra echilibrului termodinamic și a vitezei procesului chimic. Echilibrul și viteza procesului depind de o serie de factori, ale căror influențe se manifestă în același sens sau în sensuri contradictorii. Asupra creșterii dimensiunilor acționează de asemenea și factori contradictorii. Creșterea capacității de producție și a randamentului produsului chimic nu pot avea loc indefinit, deoarece se ajunge la un moment dat la scăderea eficienței economice. Din această cauză este necesară stabilirea unor valori extreme ale capacității de producție și randamentului de produs, care oglindesc funcționarea reactorului în condiții optime. Desfășurarea procesului putînd avea loc după mai multe variante, este necesar să se aleagă varianta cea mai potrivită, respectiv să se recurgă la optimizare, la proiectarea optimizată. Optimizarea constă, cum se știe, în determinarea simultană a unor proprietăți ca presiune, temperatură, compoziție, etc. care dau valoarea extremă unei funcții convenabile ce descrie performanța reactorului.

Optimizarea procesului chimic, respectiv a reactorului în care se desfășoară acesta, se efectuează obișnuit, prin maximalizarea capacității de producție, sau prin maximalizarea randamentului de produs. Aceste două mărimi alcătuiesc criteriile principale pentru optimizarea procesului chimic. Optimizarea procesului chimic și, în general, o problemă oarecare de optimizare legată de proces sau reactor, presupune, în mod obișnuit, cunoscut modelul matematic. Așa dar, după ce s-a efectuat descrierea matematică a procesului se poate trece la optimizarea acestuia, la formularea și rezolvarea diferitelor probleme de optimizare și apoi de reglare automată.

Pentru descrierea matematică a unui proces industrial concret, aparținînd tipului amestecare moleculară-reacție chimică, este necesar să se stabilească în primul rînd, modelul macrocinetic după care se desfășoară, sau se va desfășura procesul în condiții prealabil fixate. În al doilea rînd, este necesară stabilirea valorilor numerice ale diferiților parametri care caracterizează procesul. Aceste operații presupun, de cele mai multe ori, efectuarea de experiențe la scară de laborator. După stabilirea sistemului

Scanned with OKEN Scanner

de ecuaţii care descriu procesul şi pe baza lor, se rezolvă unele probleme generale şi principale referitoare la alegerea reactorului, la determinarea compoziţiei iniţiale optime, la determinarea temperaturii sau succesiunii de temperaturi optime, la stabilitatea funcţionării reactorului, etc. În continuare, se tratează cîteva probleme de acest fel.

2.5.2. Stabilirea modelului macrocinetic şi a metodei de descriere matematică

Precizarea modelului macrocinetic după care se desfăşoară sau se va desfăşura un proces, care aparţine tipului amestecare moleculară-reacţie chimică, nu este totdeauna o problemă complicată. Astfel, procesul oxidării în aer a oxidului de azot NO, se poate desfăşura după modelul macrocinetic reacţie, un proces în flacără se va desfăşura după modelul macrocinetic transfer sau după cel intermediar şi nu după modelul macrocinetic reacţie. Precizarea modelului macrocinetic este legată direct de alegerea sau fixarea regimului termic şi, în special, al celui hidrodinamic.

S-au acumulat deja, şi continuă să se acumuleze date generale care permit, înainte de experienţa directă, precizări mai detaliate. Astfel, experienţa şi practica industrială, au confirmat desfăşurarea procesului după modelul macrocinetic reacţie în reactorarele tubulare cu $L \geqslant 20\ D$. În aceste reactoare s-a confirmat justeţea folosirii modelului macrocinetic al reactorului cu deplasare ideală. Dacă raportul între L şi D, nu este cel menţionat, creşte probabilitatea desfăşurării procesului după modelul intermediar. În cazul acestuia se va face apel la modelul de dispersie cu coeficient numai radial în condiţiile în care L este cu mult mai mic decît $20\ D$.

Experimentarea la scară de laborator constă, în principiu, în efectuarea măsurilor necesare pentru trasarea curbelor pe diagrama $\eta - \tau$ sau $C_{A_i} - \tau$. Aceste curbe sînt în special izoterme sau corespunzătoare unei anumite viteze de circulaţie. Datele experimentale se interpretează, în principiu, pe două căi. Una din acestea, este interpretarea datelor după metodele diferenţială şi integrală. Aceste metode sînt folosite după cum se ştie, în cercetarea reacţiei chimice, putînd fi însă extinse şi la cercetarea procesului chimic. Cea de a doua metodă constă în cercetarea influenţei temperaturii şi vitezei de circulaţie asupra vitezei procesului global. În acest mod, se pot obţine informaţii concrete privind modelele macrocinetice, precum şi metoda necesară pentru descrierea matematică.

2.5.3. Relaţiile dintre debit, capacitatea de producţie şi gradul de transformare

Capacitatea de producţie sau productivitatea reactorului (π) se defineşte obişnuit printr-o relaţie de tipul:

$$\pi = \frac{m_{A_i'}}{\tau} \quad \text{(tone produs/zi)}. \qquad \text{(I.2.117.)}$$

Această relație poate fi totdeauna transformată într-o alta mai comodă pentru calcul și anume:

$$\pi = \frac{n_{A_1'}}{\tau}. \tag{I.2.118}$$

Deoarece

$$n_{A_1'} = \frac{\nu_{A_1'}}{\nu_{A_K}} n^0_{A_K} \eta_{A_K}.$$

Ecuația (I.2.118) devine:

$$\pi = \frac{\nu_{A_1'}}{\nu_{A_K}} \frac{n^0_{A_K}}{\tau} \eta_{A_K} = \frac{\nu_{A_1'}}{\nu_{A_K}} \frac{V^0 C^0_{A_K}}{\tau} \eta_{A_K}.$$

Dacă $\nu_{A_1'} = \nu_{A_K} = 1$ rezultă:

$$\pi = \frac{V^0 C^0_{A_K}}{\tau} \eta_{A_K} = V^0_\tau C^0_{A_K} \eta_{A_K}. \tag{I.2.119}$$

Într-o astfel de ecuație $V^0 = V_R$, respectiv în cazul reactorului continuu, mărimea corespunzătoare din relația de definiție a timpului spațial. De aceea se poate scrie ecuația (I.2.119) sub forma:

$$\pi = \frac{V_R C^0_{A_K}}{\tau} \eta_{A_K} = V^0_\tau C^0_{A_K} \eta_{A_K} = \frac{SL}{\tau} C^0_{A_K} \eta_{A_K}. \tag{I.2.120}$$

Mărimea η_{A_K} se poate exprima în funcție de τ, dacă se cunoaște sistemul sau ecuația care descrie procesul chimic dat. Astfel, dacă acest sistem este alcătuit numai din modelul macrocinetic exprimat printr-o reacție de ordinal 1 și din bilanțul componentului A_K exprimat prin modelul matematic al reactorului cu deplasare ideală, se obține:

$$\eta_{A_K} = 1 - e^{-KV_R/V^0_\tau} \tag{I.2.121}$$

Pe baza ecuațiilor (I.2.120) și (I.2.121) se poate scrie:

$$\frac{\pi}{V^0_\tau C^0_{A_K}} = 1 - e^{-KV_R/V^0_\tau} = \eta, \tag{I.2.122}$$

sau:

$$\frac{\pi}{C^0_{A_K} V_R \cdot K} = \frac{V^0_\tau}{V_R \cdot K}(1 - e^{-KV_R/V^0_\tau}). \tag{I.2.123}$$

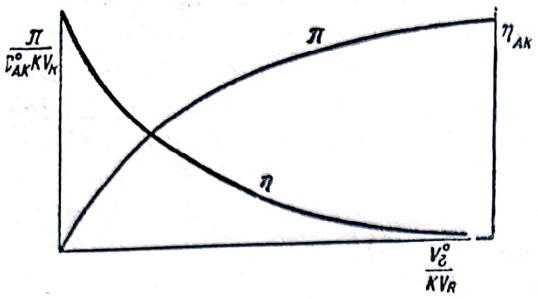


Fig. I.2.22 — Variaţia productivităţii (gradului de transformare) cu debitul de alimentare.

Curba π din figura I.2.22, indică modificarea productivităţii la variaţia debitului conform ecuaţiei (I.2.123) şi curba η indică modificarea gradului de transformare cu debitul conform ecuaţiei (I.2.122.) Ecuaţiile (I.2. 122) şi (I.2.123) capătă, pentru modelul reactorului amestecare ideală, forma :

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{V^0_\tau}{KV_R}} \qquad \frac{\pi}{C^0_{A_K} V_R K} = \frac{\frac{V^0_\tau}{KV_R}}{1 + \frac{V^0_\tau}{KV_R}}$$

Reprezentarea acestor ecuaţii pe aceeaşi diagramă duce la curba η şi π de aceeaşi formă. Aşa dar, la creşterea debitului de alimentare a unui reactor productivitatea se măreşte puternic la început şi după această perioadă mereu mai lent, în timp ce gradul de transformare al reactantului valoros scade în acelaşi ritm. În industria chimică anorganică se fixează obişnuit gradul de transformare final, ţinîndu-se seama de relaţiile menţionate şi după aceea se trece la maximalizarea productivităţii.

2.5.4. Tipurile de reactoare şi alegerea reactorului optim

2.5.4.1. Tipurile de reactoare

În figura I.2.23 se indică schematic tipurile principale şi anume : reactor discontinuu (*a*), reactor continuu tubular orizontal (*b*), reactor continuu tubular vertical (*c*), reactor continuu tip agitare sau amestecare (*d*) şi un reactor cu flacără (*e*).

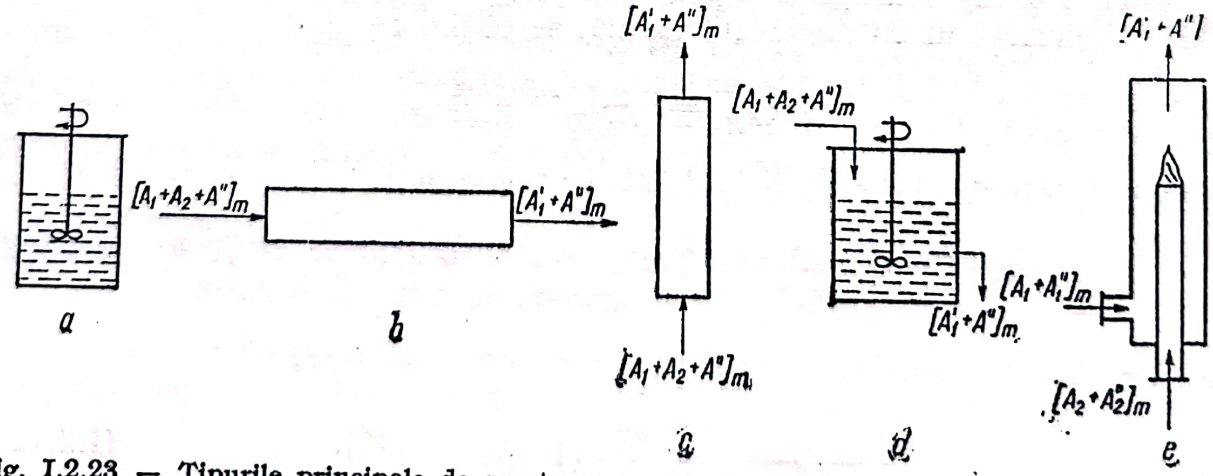


Fig. I.2.23 — Tipurile principale de reactoare pentru desfăşurarea procesului tip amestecare moleculară-reacţie chimică.

Reactorul poate fi individual sau multiplu. În ultimul caz se folosesc legăturile deja menţionate. Pentru realizarea regimului izoterm se realizează schimbul de căldură cu un purtător de căldură, sub forma schimbului direct sau indirect. Pentru schimbul direct de căldură se poate folosi în cazul unei mase de reacţie gazoase, stropirea reactorului tip coloană, cu sau fără umplutură, cu un lichid inert. Pentru schimbul indirect se poate folosi „reactorul cu manta", introducerea ţevilor sau serpentinelor, reactorul multiplu cu răcire între reactorii individuali, etc. Contactul dintre fazele reactant este, în cazul procesului tip amestecare moleculară-reacţie chimică, legat organic de tipul reactorului. De aceea, nici nu este nevoie să se facă deosebire între tipul de reactor şi tipul de contact dintre fazele reactant.

2.5.4.2. Volumul şi tipul reactorului

Se poate presupune că un acelaşi proces chimic se poate realiza, fără schimbarea condiţiilor iniţiale şi finale şi cu acelaşi mecanism macrocinetic, în două reactoare de tipuri diferite. Analiza unei astfel de situaţii arată că, de cele mai multe ori, volumul reactorului este funcţie de tipul acestuia. Pentru ilustrare, se consideră desfăşurarea unui acelaşi proces după modelul macrocinetic reacţie, în regim izoterm şi cu curgere ideală într-un reactor individual cu deplasare ideală (*di*) şi într-unul cu amestecare ideală (*ai*) şi apoi, într-un reactor multiplu alcătuit din reactoare cu amestecare ideală în serie şi un reactor individual cu deplasare ideală. Presiunea, temperatura, compoziţia iniţială şi finală au aceleaşi valori.

Dacă $(-r_{A_K}) = KC^0_{A_K}(1 - \eta_{A_K})$, se obţin pentru reactorul cu deplasare ideală şi cu amestecare ideală, relaţiile:

$$\left(\frac{KV_R}{V^0_\tau}\right)_{d.i.} = -\ln(1 - \eta_{A_K}); \quad \left(\frac{KV_R}{V^0_\tau}\right)_{a.i.} = \frac{\eta}{1 - \eta}.$$

Raportul acestor mărimi duce la expresia:

$$\frac{\left(\frac{KV_R}{V^0_\tau}\right)_{d.i.}}{\left(\frac{KV_R}{V^0_\tau}\right)_{a.i.}} = \frac{1 - \eta}{\eta} \ln \frac{1}{1 - \eta} = m.$$

Pentru aceleaşi valori ale mărimilor K şi V^0_τ rezultă:

$$(V_R)_{d.i.} = m(V_R)_{a.i.}.$$

Deoarece $0 < m < 1$ volumul reactorului cu deplasare ideală necesar pentru efectuarea procesului este mai mic decît volumul reactorului cu amestecare ideală.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă $(-r_{A_K}) = KC^n_{A_K} = K(C^0_{A_K})^n(1-\eta)^n$ se obţin, pentru $\Delta V^* \neq 0$ relaţiile:

$$\frac{[(C^0_{A_K})^{n-1}\cdot\tau]_{a.i.}}{[(C^0_{A_K})^{n-1}\cdot\tau]_{d.i.}} = \frac{\eta(1+\alpha\eta)^n}{(1-\eta)^n\int_0^\eta \frac{(1+\alpha\eta)^n}{(1-\eta)^n}d\eta}.$$

În figura I.2.24 *a*, este reprezentată grafic această ecuaţie în diagrama

$$\frac{[(C^0_{A_K})^{n-1}\cdot\tau]_{a.i.}}{[(C^0_{A_K})^{n-1}\cdot\tau]_{d.i.}} \quad \text{——} \quad 1-\eta_{A_K},$$

pentru

$n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ şi $\alpha = 2$, $\alpha = 1$, $\alpha = 0$, $\alpha = -\frac{1}{2}$ şi $\alpha = -\frac{2}{3}$.

Analiza acestei diagrame arată că volumul reactorului cu amestecare ideală este, cu excepţia reacţiei de ordin zero, mai mare decît cel cu deplasare ideală şi că diferenţa este cu atît mai mare, cu cît ordinul de reacţie creşte, cu cît se măreşte α şi cu cît gradul de transformare final este mai ridicat.

Dacă $(-r_{A_K}) = KC^0_{A_K}(1-\eta)$ atunci se obţine pentru reactorul multiplu, serie de reactoare cu amestecare ideală şi reactorul individual cu deplasare ideală relaţia:

$$\frac{\tau_j}{\tau} = \frac{\frac{j}{K}\left[\left(\frac{C^0_{A_K}}{C^j_{A_K}}\right)^{1/j} - 1\right]}{\frac{1}{K}\ln\frac{C^0_{A_K}}{C^j_{A_K}}}.$$

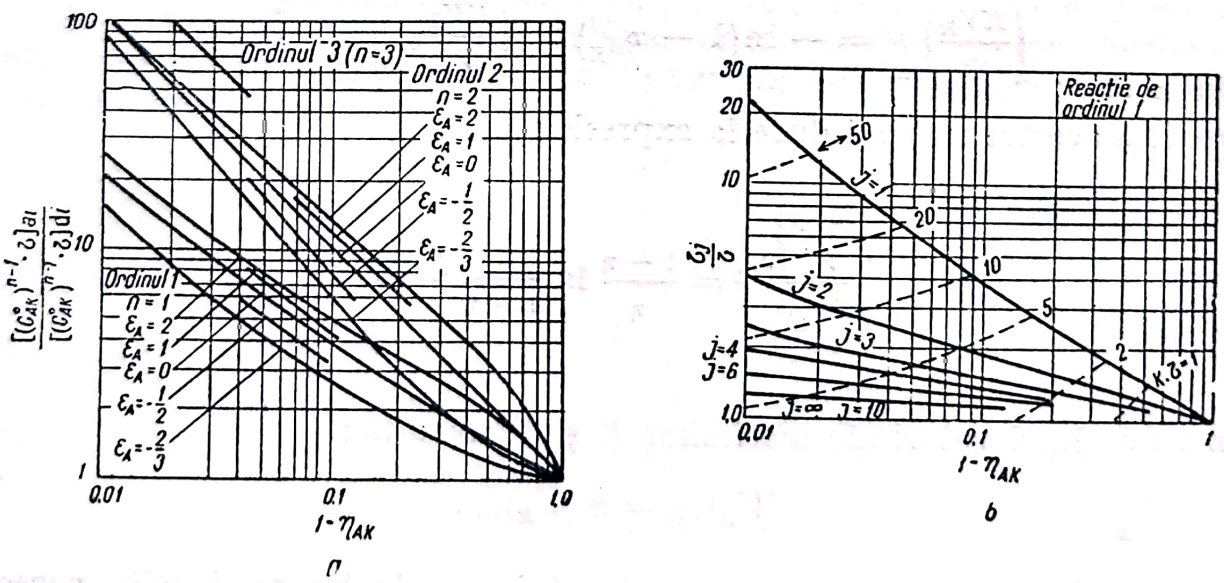


Fig. I.2.24 — Comparaţie între performanţele diferitelor tipuri de reactoare. Reactoare individuale cu deplasare ideală şi amestecare ideală (*a*); reactor multiplu cu serie de reactoare ideale şi reactorul cu deplasare ideală (*b*); $\alpha = \varepsilon_A$

În figura I.2.24 *b*, se reprezintă această ecuație pe diagrama $\tau_j/\tau - (1-\eta)$ pentru diferite valori j și $K\tau$. Se constată că volumul reactorului multiplu descreşte către volumul reactorului tubular pe măsură ce numărul de reactoare în serie se măreşte, cea mai mare variație producîndu-se la adăugarea unui al doilea reactor la sistemul cu un reactor.

2.5.5. Compoziția optimă

2.5.5.1. Procesul este descris prin modelul reactorului continuu ideal și prin reacția $(-r_{A_K}) = KC_{A_K}$.

În conformitate cu ecuația productivității

$$\pi = \frac{V_R}{\tau} \cdot C^o_{A_K} \eta_{A_K},$$

productivitatea π, și respectiv productivitatea specifică π/V_R, depind de concentrația componentului valoros. Pentru un grad de transformare final fixat, de concentrație depinde și mărimea τ din ecuație, respectiv viteza procesului. De aceea este necesar să se determine dacă cele două dependențe au efecte de același sens sau de sens contrar.

Dacă procesul chimic este descris prin modelul macrocinetic reacție de tipul $(-r_{A_K}) = KC_{A_K}$ și prin intermediul modelului matematic al reactorului cu deplasare ideală, mărimea τ este dată prin relația:

$$\tau = \frac{1}{K} \ln \frac{1}{1-\eta}.$$

Cele două dependențe arată că, de această dată, creşterea concentrației inițiale $C^o_{A_K}$ determină mărirea productivității reactorului. Dacă $(-r_{A_K}) = KC^2_{A_K}$ în condițiile menționate, se obține relația:

$$\tau = \frac{1}{C^o_{A_K} K} \int_0^{\eta} \frac{d\eta}{(1-\eta)^2}. \qquad \text{(I.2.124)}$$

În cazuri de acest fel efectele sînt contradictorii și este necesară stabilirea compoziției optime. Scăderea mărimii $C^o_{A_K}$ înseamnă și creşterea debitului, respectiv a cheltuielilor necesare pentru deplasarea masei de reacție prin reactor.

2.5.5.2. Procesul este descris prin modelul reactorului continuu ideal și reacția $(-r_{A_K}) = KC_{A_1} \cdot C_{A_2}$.

Modelul macrocinetic se aduce, prin introducerea concentrațiilor inițiale și a gradului de transformare, la forma:

$$-r_{A_K} = K_1 C^o_{A_1}(1-\eta)(M-\eta).$$

Scanned with OKEN Scanner

M redă raportul dintre concentraţiile iniţiale $C^o_{A_2}$ şi $C^o_{A_1}$. În cazul bilanţului dat prin intermediul reactorului cu deplasare ideală se obţin relaţiile:

$M = 1$

$$\frac{V_R}{V^o_\tau} = \tau = \frac{1}{K}\frac{\eta_{A_1}}{1-\eta_{A_1}};$$

$M \neq 1$

$$\tau = \frac{V_R}{V^o_\tau} = \frac{1}{KC^o_{A_1}}\frac{1}{M}\ln\frac{M-\eta_{A_1}}{M(1-\eta_{A_1})}. \qquad \text{(I.2.125)}$$

În condiţiile reactorului cu amestecare ideală se obţin relaţiile:

$$M = 1, \qquad M \neq 1 \qquad \text{(I.2.126)}$$

$$\frac{V_R}{V^o_\tau} = \frac{1}{K}\frac{\eta_{A_1}}{(1-\eta)^2}; \qquad \tau = \frac{1}{K}\frac{\eta}{(1-\eta)(M-\eta)}.$$

În figura I.2.25, sînt trasate pe baza acestor ecuaţii curbele corespunzătoare diferitelor valori M şi $KC^o_{A_1}$ pe diagrama $(\tau C^o_{A_1})_{M\neq1}/(\tau C^o_{A_1})_{M=1} - (1-\eta_{A_i})$ pentru reactorul cu deplasare ideală (*a*) şi amestecare ideală (*b*). Se constată că mărirea raportului molar de alimentare duce la micşorarea volumului reactorului. Acest efect este mai puternic la reactorul cu amestecare ideală şi la grade de transformare mari.

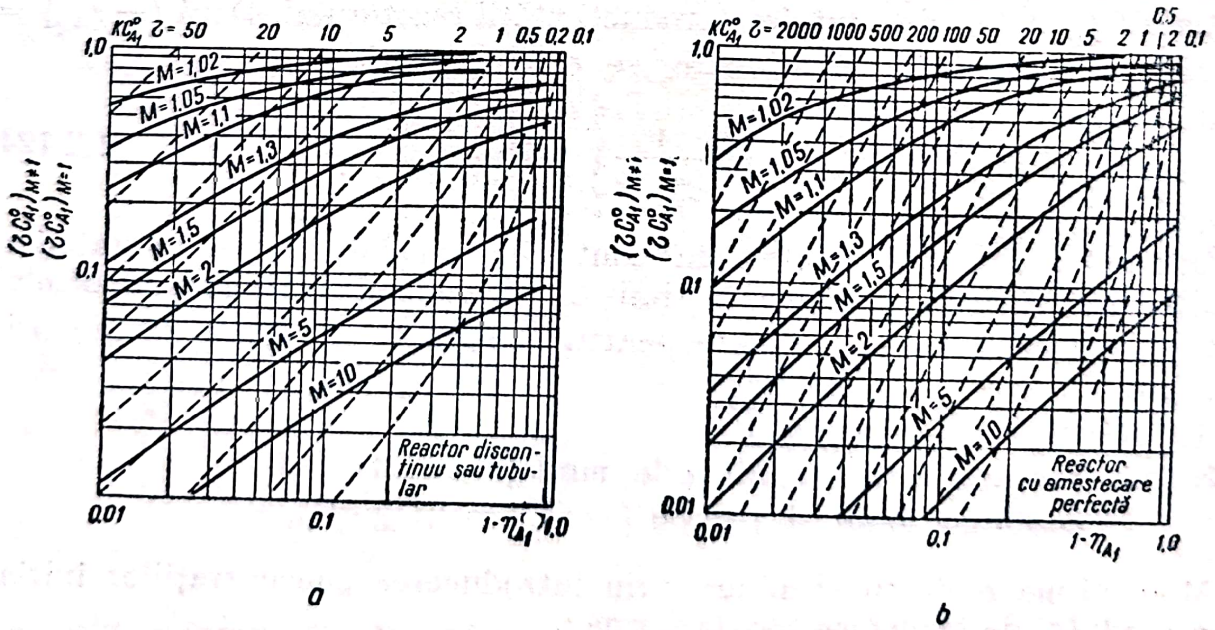


Fig. I.2.25 — Performanţa reactorului cu deplasare ideală (*a*) şi cu amestecare ideală (*b*) în funcţie de raportul molar al reactanţilor.

2.5.5.3. Variația concentrației produsului intermediar în reacțiile consecutive

În reacțiile consecutive de tipul

$$A_1 \xrightarrow{(1)} A_1' \xrightarrow{(2)} A_2'$$

concentrația produsului de reacție intermediar A_1' depinde de vitezele celor două reacții. Acest aspect capătă importanță la desfășurarea procesului după modelul macrocinetic reacție și apare necesitatea determinării valorii maxime a concentrației acestui produs. Se indică, în continuare, metodica folosită în cazul reactoarelor cu deplasare și cu amestecare ideală.

Pentru a găsi timpul în care concentrația produsului de reacție intermediar $C_{A_1'}$ ajunge la valoarea maximă, se face apel la condiția:

$$\frac{dC_{A_1'}}{d\tau} = 0.$$

Mărimea $C_{A_1'}$ este dată, în cazul desfășurării procesului în reactorul cu deplasare ideală, prin relația cunoscută:

$$C_{A_1'} = C_{A_1}^0 \frac{K_1}{K_2 - K_1} \left(e^{-K_1\tau} - e^{-K_2\tau}\right).$$

Derivînd în raport cu timpul și egalînd derivata cu zero se obține:

$$\tau_{max} = \frac{1}{K_2 - K_1} \ln \frac{K_2}{K_1} = \ln \left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{\frac{1}{K_2 - K_1}};$$

sau:

$$e^{-K_1\tau_{max}} = \left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{\frac{K_1}{K_1 - K_2}}; \qquad e^{-K_2\tau_{max}} = \left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{\frac{K_2}{K_1 - K_2}}.$$

Prin introducerea acestor mărimi în ecuația distribuției concentrației $C_{A_1'}$, se obține expresia pentru $C_{A_1'}$ maximă:

$$(C_{A_1'})_{max} = C_{A_1}^0 \left(\frac{K_1}{K_2}\right)^{\frac{K_2}{K_1 - K_2}}. \qquad \text{(I.2.127.)}$$

În figura I.2.26, este trasată pe diagrama $C_A/C_A^0 - K_1\tau(a)$ și pe diagrama $C_A/C_A^0 - \eta_{A_1}(b)$, alături de curbele cinetice ale reactantului C_{A_1}, și ale produsului de reacție $C_{A_1'}$ pentru diferite valori K_2/K_1 curba concentrației maxime $(C_{A_1'})_{max}$.

În cazul desfășurării procesului într-un reactor cu amestecare ideală, mărimea $C_{A_1'}$ este exprimată prin relația cunoscută:

$$C_{A_1} = C_{A_1}^0 \frac{K_1\tau}{(1 + K_1\tau)(1 + K_2\tau)}.$$

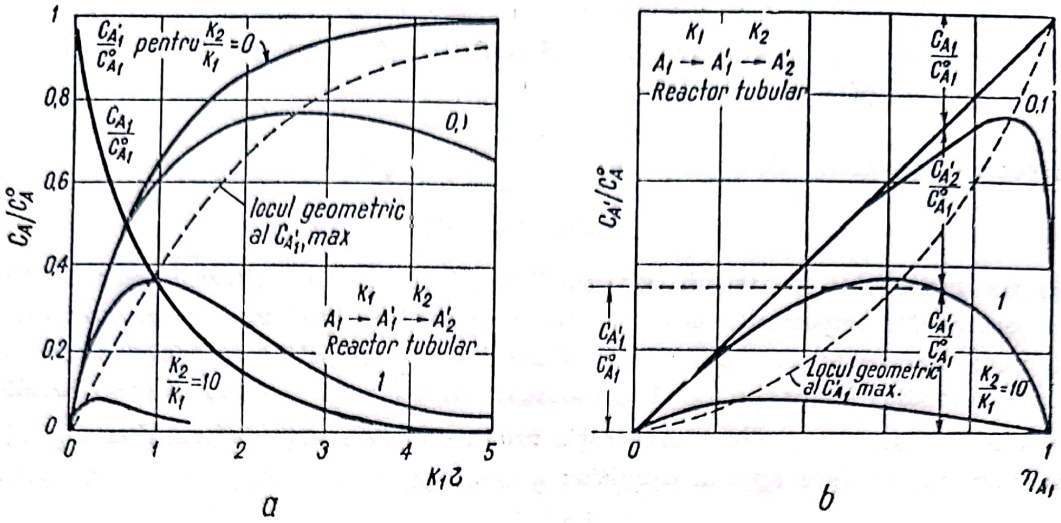


Fig. I.2.26 — Variația concentrației relative $C_{A_1}/C^o_{A_1}$ și $C_{A_1'}/C^o_{A_1}$ în reactorul cu deplasare ideală.

Prin derivare în raport cu timpul și prin egalarea derivatei cu zero se obține:

$$\tau_{max} = \sqrt{\frac{1}{K_1 K_2}}.$$

Înlocuind această mărime în ecuația distribuției $C_{A_1'}$ se ajunge la relația concentrației maxime a produsului intermediar $(C_{A_1'})\,max$.

$$(C_{A_1'})_{max} = \frac{C^o_{A_1}}{\left[\left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{1/2} + 1\right]^2}. \qquad \text{(I.2.128)}$$

În figura I.2.27 sînt trasate curbele pentru reactorul cu amestecare ideală.

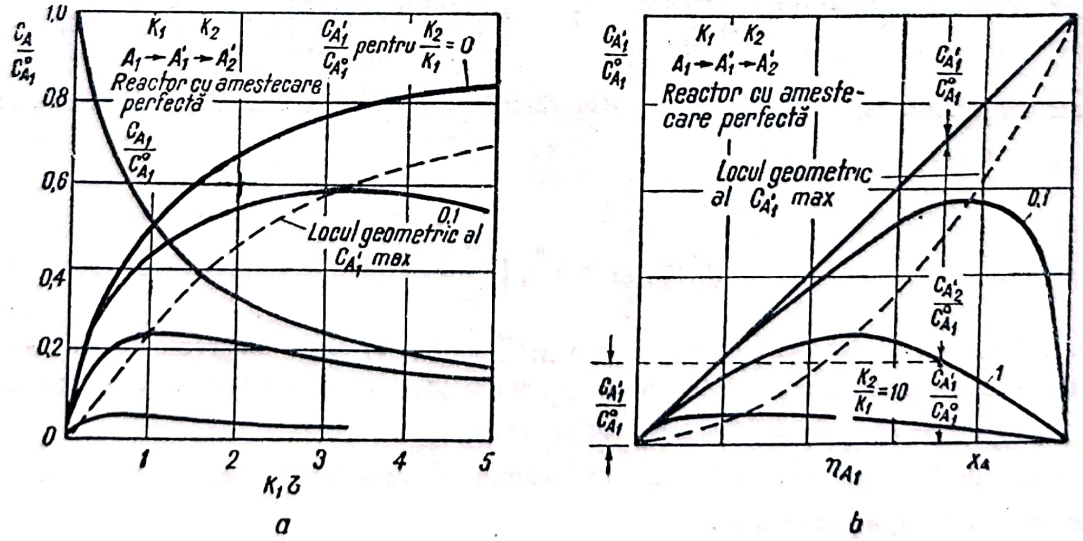


Fig. I.2.27 — Variația concentrațiilor relative $C_{A_1}/C^o_{A_1}$ și $C_{A_1'}/C^o_{A_1}$ în reactorul cu amestecare ideală.

2.5.5.4. Variaţia concentraţiei produsului de reacţie urmărit în cazul reacţiilor paralele

În cazul cînd procesul amestecare moleculară-reacţiei chimică se desfăşoară după modelul macrocinetic reacţii paralele şi poate fi descris prin modelul matematic al reactorului ideal, se pot stabili cu uşurinţă relaţii care permit stabilirea condiţiilor pentru obţinerea produsului dorit cu randament cît mai ridicat. Pentru acest scop se introduce noţiunea de fracţie instantanee a produsului dorit, definită prin relaţia:

$$\varphi_{A_1'} = \frac{r_{A_1'}}{(-r_{A_1})} = \frac{r_{A_1'}}{r_{A_1'} + r_{A_2'}} = \frac{dC_{A_1'}}{(-dC_{A_1})}, \tag{I.2.129}$$

şi noţiunea de fracţie totală a produsului dorit, definită prin:

$$\Phi = \frac{C^f_{A_1'}}{C^f_{A_1'} + C^f_{A_2'}} = \frac{C^f_{A_1'}}{C^o_{A_1} - C^f_{A_1}}. \tag{I.2.130.}$$

$C^f_{A_1'}$ — se referă la ieşirea din reactor; $C_{A_1'}$ este produsul dorit.

Integrarea ecuaţiei

$$dC_{A_1'} = -\varphi_{A_1'} dC_{A_1},$$

diferă în funcţie de tipul reactorului ideal. În cazul reactorului cu deplasare ideală se obţine relaţia:

$$C^f_{A_1'} = -\int_{C^o_{A_1}}^{C_{A_1}} \varphi_{A_1'} dC_{A_1}.$$

De aici:

$$\Phi = \frac{C^f_{A_1'}}{C^o_{A_1} - C^f_{A_1}} = -\frac{1}{C^o_{A_1} - C^f_{A_1}} \int_{C^o_{A_1}}^{C^f_{A_1}} \varphi_{A_1'} dC_{A_1}.$$

Dacă,

$$\varphi_{A_1'} = \frac{K_1 C^m_{A_1}}{K_1 C^m_{A_1} + K_2 C^n_{A_1}} = \frac{1}{1 + \frac{K_2}{K_1} C^{m-n}_{A_1}},$$

rezultă:

$$\Phi = -\frac{1}{C^o_{A_1} - C^f_{A_1}} \int_{C^o_{A_1}}^{C^f_{A_1}} \frac{dC_{A_1}}{1 + \frac{K_2}{K_1} C^{m-n}_{A_1}}. \tag{I.2.131}$$

În cazul reactorului cu amestecare ideală se obţin relaţiile de mai jos:

$$C^f_{A'_1} = -\varphi_{A'_1}\left(C^f_{A_1} - C^o_{A_1}\right) = \varphi_{A'_1}\left(C^o_{A_1} - C^f_{A_1}\right)$$

De aici:

$$\Phi = \varphi_{A'_1} \qquad \text{(I.2.132.)}$$

2.5.6. Temperatura optimă

2.5.6.1. Influenţa temperaturii

Productivitatea reactorului în care se desfăşoară un proces, care aparţine tipului amestecare moleculară-reacţie, depinde de multe ori de stabilirea unui anumit regim termic. Temperatura influenţează în mare măsură asupra schimbării modelului macrocinetic. Astfel, dacă la o temperatură oarecare procesul se desfăşoară după modelul macrocinetic reacţie şi dacă temperatura creşte, viteza reacţiei chimice creşte în aşa măsură încît poate înceta să mai coincidă cu viteza procesului. Acest proces se va putea desfăşura după modelul macrocinetic intermediar şi apoi după modelul macrocinetic transfer. De aceea, se va ţine seama de temperatură în alegerea sau în menţinerea desfăşurării procesului după un anumit model macrocinetic.

Temperatura influenţează echilibrul şi viteza reacţiei chimice reversibile. Efectele fiind contradictorii, este necesar să se determine temperatura sau succesiunea de temperaturi optime în reactor, pentru ca la un grad de transformare final dat să se obţină productivitatea maximă. În cele ce urmează se indică metodele cele mai simple pentru stabilirea temperaturii optime, în cazul cînd procesul se desfăşoară după modelul macrocinetic reacţie.

2.5.6.2. Reacţii reversibile exoterme

În cazul existenţei în proces a unei reacţii ireversibile, viteza acesteia creşte continuu la mărirea temperaturii şi ca urmare, se măreşte continuu productivitatea reactorului. Limita superioară de temperatură se va stabili în funcţie de modelul macroncinetic, de reacţii secundare, de amplificarea proceselor, de corodare, etc. O situaţie similară se constată şi în cazul reacţiilor reversibile endoterme. De multe ori, în acest ultim caz, procesul se va desfăşura după un model macrocinetic de natură termică.

Aspectul menţionat se schimbă calitativ în cazul existenţei reacţiilor reversibile exoterme. Creşterea de temperatură măreşte viteza reacţiei chimice directe şi indirecte. Productivitatea reactorului este maximă numai la temperatura optimă.

Scanned with OKEN Scanner

Temperatura optimă se determină pe cale analitică sau grafică.

Pentru ilustrarea metodei analitice de stabilire a temperaturii optime se consideră reacţia reversibilă :

$$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_1'$$

şi se presupune că viteza reacţiei directe şi a celei indirecte se exprimă prin ecuaţii cinetice corespunzătoare reacţiilor de ordinul 1 :

$$(-r_{A_1}) = KC_{A_1}\,; \quad r_{A_1'} = K_2 C_{A_1'}.$$

Viteza reacţiei reversibile se va exprima prin ecuaţia cunoscută

$$r_{A_1} = K_1 C_{A_1} - K_2 C_{A_1'},$$

sau :

$$r_{A_1} = C^o_{A_1}[K_1 - (K_1 + K_2)\eta_{A_1}].$$

Mărimea r_{A_1} depinde de compoziţie şi de temperatură. Pentru găsirea vitezei de reacţie maxime $(r_{A_1})_{max}$, se admite compoziţia constantă şi atunci temperatura devine singura variabilă independentă. În aceste condiţii, pentru a găsi temperatura optimă este suficient să se aplice tehnica diferenţierii funcţiei şi egalării rezultatului cu zero.

Se scrie :

$$\left(\frac{\partial(r_{A_1})}{\partial T}\right)_{compoziţie} = 0 \text{ sau } \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \eta_{AK}}{\partial \tau}\right)\right]_{\eta} = 0. \qquad \text{(I.2.133)}$$

Dacă se ia în consideraraţie condiţia sub prima formă se diferenţiază în raport cu temperatura r_{A_1}, exprimată prin :

$$r_{A_1} = K_1^o \, e^{-E_1/RT} C_{A_1} - K_2^o \, e^{-E_2/RT} C_{A_1'},$$

$$\frac{d(r_{A_1})}{dT} = K_1^o \frac{E_1}{RT_{opt}^2} e^{-\frac{E_1}{RT_{opt}}} \cdot C_{A_1} - \frac{E_2}{RT_{opt}^2} K_2^o \, e^{-\frac{E_2}{RT_{opt}}} C_{A_1'} = 0.$$

De aici :

$$\frac{K_1^o}{K_2^o}\frac{E_1}{E_2} e^{\frac{E_2 - E_1}{RT_{opt}}} = \frac{C_{A_1'}}{C_{A_1}}.$$

Deoarece la echilibru $K_1(C_{A_1})_e = K_2(C_{A_1'})_e$,

şi respectiv

$$K_1^o \, e^{-\frac{E_1}{RT_e}} (C_{A_1})_e = K_2^o \, e^{-\frac{E_2}{RT_e}} \cdot (C_{A_1'})_e$$

rezultă :

$$\frac{K_1^0}{K_2^0} = \frac{1}{e^{E_2-E_1/RT_e}} \frac{(C_{A_1'})_e}{(C_{A_1})_e} = \frac{1}{e^{E_2-E_1/RT_{opt}}} \frac{E_2}{E_1} \frac{C_{A_1'}}{C_{A_1}};$$

sau :

$$\frac{E_2 - E_1}{RT_e} = \ln \frac{E_1}{E_2} + \frac{E_2 - E_1}{RT_{opt}}.$$

De aici :

$$T_{opt} = \frac{Te}{1 + \frac{RT_e}{E_2 - E_1} \ln \frac{E_2}{E_1}}. \qquad (I.2.134)$$

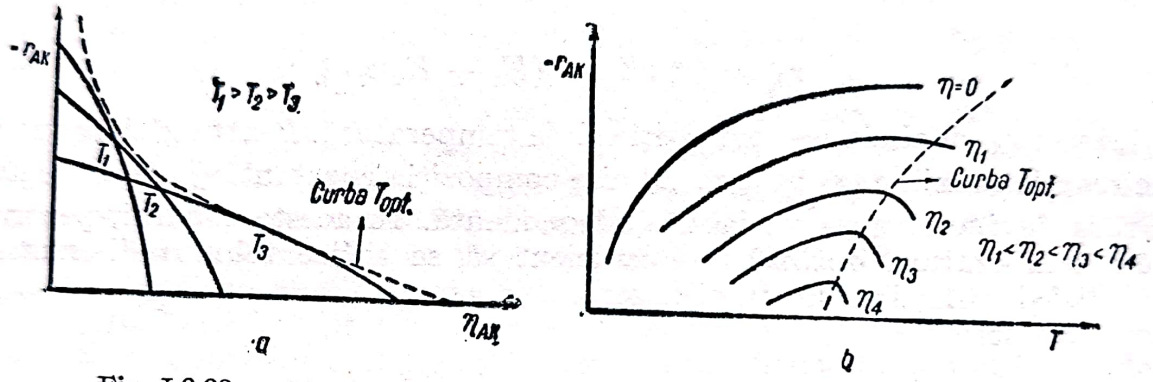


Fig. I.2.28 — Metoda grafică pentru stabilirea temperaturilor optime.

Metoda grafică de calcul a temperaturii optime constă în trasarea diagramelor de tipul $-r_{AK} - \eta_{AK}(a)$ sau $-r_{AK} - T(b)$. În figura I.2.28 sînt reprezentate izotermele şi respectiv curbele cu aceeaşi valoare η_{A_i} pe diagramele menţionate. Curbele punctate reprezintă ceea ce se numeşte curba temperaturilor optime. În figura I.2.29 s-a reprezentat pe diagrama $\eta_{A_1} - T$, pentru comparaţie, curba temperaturilor optime şi curba temperaturilor de echilibru. Relaţia analitică şi diagramele menţionate arată că într-un reactor tubular temperatura optimă se concretizează într-o succesiune de temperaturi optime. În regiunea de lîngă intrarea reactorului gradul de transformare este mic şi temperatura optimă are valoare ridicată; în regiunea finală temperatura trebuie adusă la cel mai mic nivel. În acest ultim caz, temperatura optimă se apropie mult de temperatura de echilibru şi, ca urmare, viteza reacţiei va fi foarte mică.

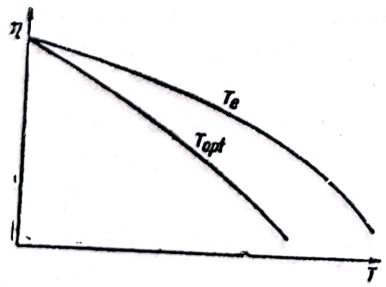


Fig. I.2.29 — Curba temperaturilor optime (T_{opt}) şi curba temperaturilor de echilibru (T_e).

Probleme de aceeaşi natură apar şi în cazul cînd procesul include reacţii consecutive sau paralele reversibile, precum şi reacţii mixte reversibile. În aceste cazuri calculul temperaturilor op-

time se complică și, în general, maximalizarea producției specifice se efectuează prin intermediul metodelor matematice de optimizare. Astfel de calcule au arătat că succesiunea temperaturilor optime nu este numai de tipul celui indicat în cazul reacției reversibile analizat. Astfel, în cazul reacției reversibile de tipul

$$A_1 + A_2 \begin{cases} \nearrow A_1' \\ \searrow A_2' \end{cases}$$

succesiunea temperaturilor optime înseamnă și o creștere continuă a temperaturii de la intrare spre ieșirea reactorului.

2.5.7. Comportarea dinamică a reactorului

În prezent, poate fi descrisă suficient de bine, în speță, comportarea dinamică a reactorului cu amestecare ideală. Descrierea matematică a comportării dinamice a acestui reactor, în regim adiabatic este dată prin ecuațiile:

$$\frac{dC_{A_1}}{d\tau} = \frac{V_\tau}{V_R}(C^0_{A_1} - C_{A_1}) - (-r_{A_1}), \qquad \text{(I.2.135)}$$

$$\frac{dC_{A_2}}{d\tau} = \frac{V_\tau}{V_R}(C^0_{A_2} - C_{A_2}) - (-r_{A_1}), \qquad \text{(I.2.136)}$$

$$\frac{dC_{A_1'}}{d\tau} = -\frac{V_\tau}{V_R} C_{A_1'} - (-r_{A_1}), \qquad \text{(I.2.137)}$$

$$\frac{d(\rho C_p T)}{d\tau} = \frac{V_\tau}{V_R}(\rho^0 C_p^0 T^0 - \rho C_p T) - (-r_{A_1})(\pm \Delta_R H). \qquad \text{(I.2.138)}$$

În cazul cînd are loc și schimbul de căldură cu exteriorul ecuația dinamică termică are forma

$$\frac{d(\rho C_p T)}{d\tau} = \frac{V_\tau}{V_R}(\rho^0 C_p^0 T^0 - \rho C_p T) - (-r_{A_1})(\pm \Delta_R H) + \frac{S}{V} K \Delta T.$$

Neliniaritatea ecuațiilor diferențiale nu permite practic o soluție analitică; ecuațiile dinamice neliniare implică probleme ca: liniarizarea, integrarea prin aproximații succesive, folosirea mașinilor analogice de calcul.

Centrul de greutate al cercetărilor dinamicii reactorului se află în determinarea stabilității acestuia în regim staționar. Cazul cel mai simplu într-o astfel de determinare este tocmai cel al reactorului cu amestecare ideală autoterm, care-și menține automat temperatura $-T_R$.

Scanned with OKEN Scanner

Masa de reacţie are la intrarea în reactor temperatura T_o şi la ieşirea din reactor, datorită efectului termic, temperatura T_R. Relaţia dintre viteza de degajare de căldură şi temperatura masei de reacţie poate fi pusă în evidenţă, în general, prin intermediul diagramelor de tipul viteză de degajare de căldură — temperatură sau grad de transformare — temperatură. Fiecare curbă trasată pe o astfel de diagramă corespunde unei aceleaşi valori a timpului spaţial. Astfel, la desfăşurarea procesului după modelul macrocinetic reacţie — $(r_{A_K}) = KC_{A_K}$ într-un reactor cu amestecare ideală se obţine, cum se ştie, relaţia :

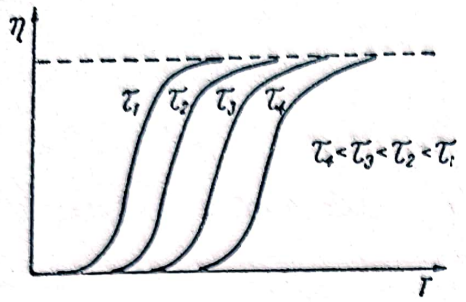


Fig. I.2.30 — Variaţia gradului de transformare cu temperatura.

$$\eta_{A_K} = \frac{1}{1 + \frac{1}{K\tau}}. \qquad \text{(I.2.139)}$$

În figura I.2.30, sînt reprezentate curbele corespunzătoare diferitelor valori ale timpului spaţial (τ_i) pe diagrama $\eta_{A_K} - T$. Se constată că fiecare curbă are forma unui S şi că la creşterea timpului spaţial curba corespunzătoare se deplasează spre stînga, în domeniul temperaturilor joase. Curbele pot fi trasate prin intermediul relaţiilor de tipul ecuaţiei (I.2.139.) sau pe cale experimentală, prin intermediul secţiunilor orizontale pe diagrama cinetică $\eta - \tau$. Forma curbelor indicată în figura I.2.30 este specifică reacţiilor ireversibile, indiferent de tipul de reactor.

În cazul reacţiilor reversibile valoarea maximă a gradului de transformare este aceea de echilibru şi, de aceea, pe diagramele $\eta - T$ se construiesc, alături de curbele S şi curba grad de transformare la echilibru — temperatură. Trebuie subliniat că în reacţiile exoterme gradul de transformare la echilibru scade cu temperatura, în timp ce în reacţiile endoterme, creşte cu mărimea temperaturii. În figura I.2.31 sînt trasate curbele S şi curba de echilibru pe diagrama $\eta - T$ pentru reacţii reversibile exoterme (*a*) şi reacţii reversibile endoterme (*b*).

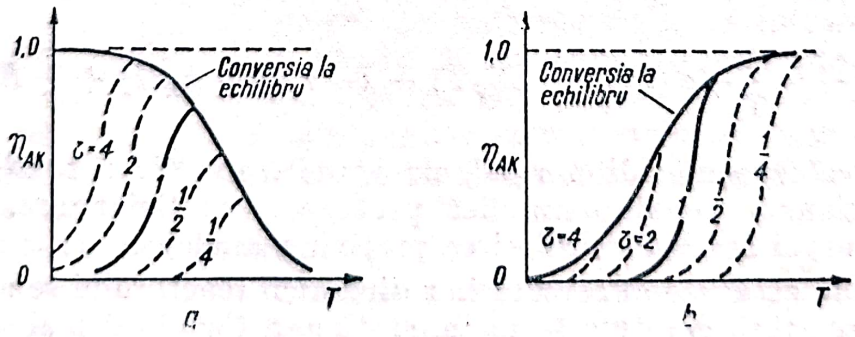


Fig. I.2.31 — Variaţia gradului de transformare cu temperatura reacţiei reversibile exoterme (*a*) şi endoterme (*b*).

La desfășurarea procesului în condițiile reactorului cu amestecare ideală, curba S se obține pe baza ecuației dinamice corespunzătoare unui reactant (I.2.135) sau (I.2.136), în speță, a reactantului valoros. Pe baza ecuației dinamice termice (I.2.138) se stabilește ecuația adiabatei și dreapta corespun-

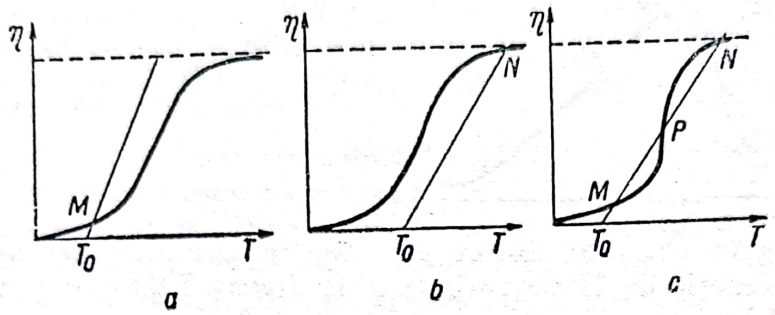


Fig. I.2.32 — Tipurile de intersecții între curba S și dreapta adiabatei în cazul reacțiilor ireversibile.

zătoare acesteia se reprezintă pe diagrama $\eta - T$. Punctele de intersecție dintre curba S și dreptele corespunzătoare adiabatei reprezintă soluția obținută la rezolvarea concomitentă a sistemului format din ecuația (I.2.135) și ecuația (I.2.138). Sînt posibile trei tipuri de intersecții și anume, cele reprezentate în figura I.2.32. Punctul T_0 și $\eta = 0$ reprezintă temperatura de alimentare; panta adiabatei depinde cum se știe, în special de concentrația reactantului valoros. Punctele de intersecție M și N caracterizează funcționarea reactorului după un regim staționar stabil, iar punctul de intersecție P după un regim staționar nestabil. În cazul funcționării în regimul staționar caracterizat prin punctul M se atinge un grad mic de transformare și în cel caracterizat prin N un grad mare de transformare. În condițiile punctului N, căldura degajată este suficient de mare pentru a se asigura desfășurarea procesului la o temperatură ridicată; sînt realizate condițiile caracteristice reactorului autoterm.

Perturbațiile principale se referă la condițiile de alimentare; pot varia debitul, temperatura și concentrația reactantului valoros. Aceste variații înseamnă deplasarea curbei S, schimbarea poziției punctului T_0 și a pantei dreptei. Apariția unor astfel de perturbații în condițiile punctului M și N nu pot distruge stabilitatea; la încetarea perturbațiilor se refac, într-un timp relativ scurt, condițiile specifice acestor puncte de intersecție. Apariția perturbațiilor în condițiile funcționării reactorului după punctul P duc la distrugerea stabilității. Reactorul se va stabiliza în condițiile corespunzătoare punctului N sau punctului M. Punctul P este numit, în funcție de calea urmată pentru stabilizare, punct de aprindere sau punct de stingere.

În cazul reacțiilor reversibile, curba degajării de căldură nu mai are, cum s-a arătat, forma de S ci aceea de clopot. Trecerea de la punctul P, către funcționarea stabilă în M sau N are, de această dată, forma indicată

Scanned with OKEN Scanner

în figura I.2.33. Se constată din această figură că, pentru reacţiile reversibile exoterme există un punct optim de intersecţie (N) peste sau sub temperatura corespunzătoare acestui punct, gradul de transformare scade destul de mult.

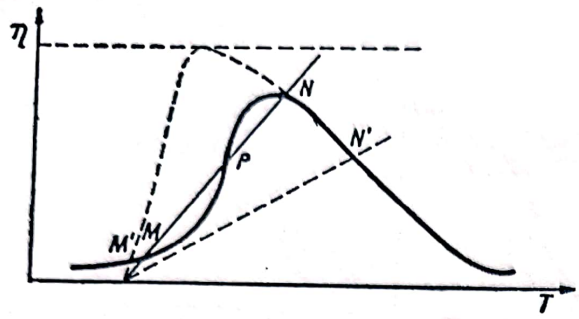


Fig. I.2.33 — Tipurile de intersecţie între curba clopot şi dreapta adiabatei în cazul reacţiei reversibile exoterme.

Pentru reglarea reactorului cu amestecare ideală se face apel obişnuit la reglarea cu reacţie de la perturbaţie. În figura I.2.34, este indicată, după T. J. Williams, schema unei astfel de reglări.

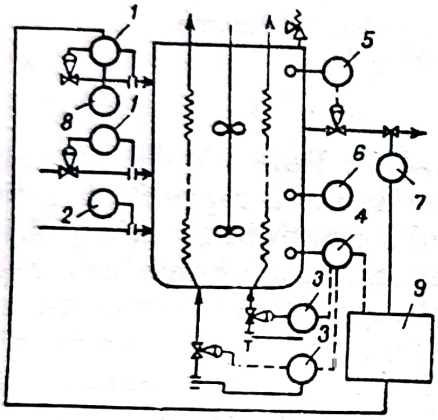


Fig. I.2.34 — Reglarea reactorului cu agitare.
1 — regulatoare de debit înregistratoare; *2* — debitmetru înregistrator; *3* — regulatoare de debit; *4* — regulator de temperatură înregistrator; *5* — regulator de nivel; *6* — semnalizator şi înregistrator de presiune; *7* — regulator de compoziţie; *8* — regulator pentru un anumit raport între debite; *9* — regulator spiral de temperatură.

Bibliografie

Lucrări generale

1. Aris, R. *Introduction to the analysis of Chemical Reactors*. Prentice—Hall, Inc. New-York, 1965.
2. Calistru, C. ş.a. *Curs de inginerie chimică*. C.D.I.C.P. Bucureşti, 1970.
3. Denbigh, K. G. *Chemical Reactor Theory*. Cambridge Univ. Press. Cambridge, 1965.
4. Frank-Kameneţkii, A. D. *Difuziia i teploperedacia v himiceskoi kinetike*. Izd. Nauka, Moskva, 1967.
5. Himmelblau, D., Bischoff, K. *Process analysis and simulation*. John Wiley New York, 1968.
6. Karapetianţ, H. M. *Termodinamica chimică*. Editura tehnică, Bucureşti, 1956.
7. Kramers, H. Westerterp, R. K. *Elements of Chemical Reactor Design and Operation*. Netherlands Univ. Press. Amsterdam, 1963.
8. Levenspiel, O. *Tehnica reacţiilor în ingineria chimică*. Editura tehnică, Bucureşti, 1967.
9. Walas, M. Şt. *Reaction kinetics for Chemical Engineers*. Mac Graw-Hill Book, New-York, 1959.
10. Mihail, R. ş.a. *Reactoare în industria chimică*. Editura tehnică, Bucureşti, 1963.

Scanned with OKEN Scanner

Publicații periodice

1. Aris, R. „Ind. and Eng. Chem.". International Ed. 1964, vol. 56, **7**, pg. 29.
2. Ball, E. W. „Ind. and Eng. Chem." Fundamentals. 1966, vol. 5, **5**, pg. 333.
3. Beaven, I. C. M. „British Chemical Engineering." 1966, vol. 11, **7**, pg. 713.
4. Calistru, C. Leonte, C. „L'Ind. Chim. Belge." 1967, T. 32, pg. 409.
5. Calistru, C. Leonte, C. „Bul. Inst. Polit. Iași", 1968, Tom. XIV (XVIII), *f.* **1 — 2**, pg. 221.
6. Danckwerts, V. P. „Chem Eng. Sci." 1953, vol. 2, **1**, pg. 10 și 1958, vol. 8, **1/2**, pg. 93.
7. Dilman, V. V. „Himiceskaia Promîșlenosti." 1966, **2**, pg. 43.
8. Kehot, E. „British Chemical Engineering." 1967, vol 12, **6**, pg. 877.
9. van Krewelen, D. W. „Trans. Inst. of. Chem. Eng." 1962, vol. 40, **6**, pg. 339.
10. Othmer, D. „Chem. and. Process Engineering." 1963, vol. 44, **8**, pg. 419.
11. Pismen, M. L. „Kinetika i kataliza." 1966, vol. 7, **5**, pg. 874.
12. Robu, I. V. „Revista de Chimie." 1967, vol. 18, **1**, pg. 7.
13. Steiner, R. „Chem. Eng. Sci." 1967, vol. 22, **2**, pg. 119.
14. Wilde, J. D. „Ind. and. Eng. Chem." International Ed. 1965, vol. 57, **8**, pg. 14.
15. Zwietering, N. Th. „Chem. Eng. Sci." 1959, vol. 11, **1**, pg. 1

Scanned with OKEN Scanner

PROCESUL CHIMIC INDUSTRIAL TIP AMESTECARE MOLECULARĂ-REACȚIE CHIMICĂ-FORMARE ȘI CREȘTERE DE GERMENI

3.1. STRUCTURA PROCESULUI

Procesul tip amestecare moleculară-reacție-formare și creștere de germeni se deosebește de cel precedent, prin apariția unei faze noi în cadrul celei vechi. Acest tip de procese se concretizează ca: purificarea saramurii de sondă de calciu și magneziu, procesul de formare a ceții, procesul de obținere a insecticidului P_4S_{10}, procese de obținere a unor pigmenți, procese de eliminare a bioxidului de carbon și amoniacului din soluția lichidă formată în linia sodei amoniacale. Ecuația caracteristică acestui tip de procese chimice, în cazul cînd reacția chimică este aceea dată prin ecuația

$$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_1',$$

este de forma:

$$[A_1 + A_1'']_m + [A_2 + A_2'']_m \rightarrow [A_1' + A_1 + A_2 + A'']_m + [A_1']_n. \qquad (I.3.1)$$

Faza finală m este o soluție saturată în substanța A_1', care conține și reactanții netransformați și inertele din fazele inițiale.

Prin contactul dintre fazele reactant se pot desfășura următoarele procese elementare de transformare și de transfer de masă: transferul reactanților cu formarea amestecului molecular al acestora, transferul produsului de reacție determinat de amestecarea moleculară și transferul produsului de reacție determinat de creșterea germenilor, reacția chimică, formarea și creșterea germenilor. În figura I.3.1 este reprezentată schema structurii de bază a acestui proces tip.

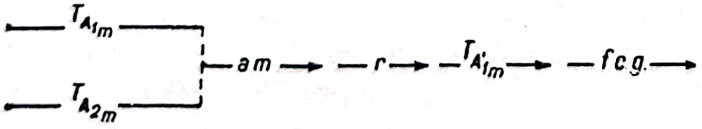


Fig. I.3.1 — Schema structurii procesului tip amestecare moleculară-reacție-formare și creștere de germeni.

Procesul numit formarea și creșterea germenilor nu este elementar, ci complex. Un astfel de proces este format din procesul elementar de formare a germenilor și procesul complex de creștere a germenilor care la rîndul său este format dintr-un proces de transformare și din procesul de transfer al produsului de reacție A_1' către suprafața exterioară a germenului. În cazul

procesului de formare a germenilor fazei solide, procesul de transformare component al celui de creștere se numește proces de formare a germenului bidimensional. Pentru a se face deosebirea de procesul propriu-zis de formare a germenilor, acesta din urmă se numește procesul de formare a germenilor tridimensionali. Procesele propriu-zise de formare a germenilor se împart, în general, în procese de formare a germenilor în volum și procese de formare a germenilor pe o suprafață.

În cadrul acestui tip de procese chimice se manifestă efectele termice legate de amestecarea moleculară, de reacție și de formarea germenilor. Procesul de degajare de căldură sau de consum de căldură este însoțit de procese de transfer termic analoage celor de transfer de masă. Procesele de transfer de căldură, care pot să apară la contactul dintre faze reactant cu temperaturi diferite, nu se iau nici de această dată în considerație în cazul general. Efectele termice menționate determină apariția proceselor de transfer în cadrul fazei m și eventual, între faza veche m și faza nouă n.

Principalele metode de contact ale fazelor reactant sînt, în esență, aceleași cu cele folosite în cadrul procesului tip amestecare moleculară-reacție. Apariția fazei n, sub formă de fază dispersată în faza veche m, subliniază specificitatea procesului tip amestecare moleculară-reacție-formare și creștere de germeni. Pe baza acestei specificități este necesar să se ia în considerație, alături de modelul hidrodinamic al reactorului și modelul hidrodinamic al metodei de contact și anume stratul în suspensie sau, simplu, suspensia. În cazul formării germenilor de fază lichidă pe o suprafață, aceasta poate să apară sub formă de strat compact.

3.2. STOICHIOMETRIA PROCESULUI

Apariția fazei noi determină existența unor particularități și în alcătuirea bilanțurilor. Pentru exemplificare se consideră cazul cînd masa de reacție este definită stoichiometric printr-o singură reacție independentă și anume, aceea indicată prin ecuația (I.3.1). În acest caz, gradul de transformare al reactantului A_K, considerat ca valoros, este definit prin relațiile cunoscute:

$$\eta_{A_K} = \frac{n^0_{A_K} - n_{A_K}}{n^0_{A_K}} = \frac{n^0_{A_2} - n_{A_2}}{\frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_K}} n^0_{A_K}} = \frac{n_{A'_1} - n^0_{A'_1}}{\frac{\nu_{A'_1}}{\nu_{A_K}} n^0_{A_K}}.$$

De aici:

$$n_{A_K} = n^0_{A_K} - n^0_{A_K}\,\eta_{A_K}\,;\quad n_{A_2} = n^0_{A_2} - \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_K}} n^0_{A_K}\,\eta_{A_K},$$

$$n_{A'_1} = n^0_{A'_1} + \frac{\nu_{A'_1}}{\nu_{A_K}} n^0_{A_K}\,\eta_{A_K}\,;\quad n_{A''_1} = n^0_{A''_1}\,;\quad n_{A''_2} = n^0_{A''_2}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Numărul total de moli la un moment oarecare se exprimă prin relaţia:

$$n_T = n_T^o + \frac{\nu_{A_1'} - \nu_{A_2} - \nu_{A_K}}{\nu_{A_K}} n_{A_K}^o \eta_{A_K} = n_T^o \left(1 + \frac{\nu_{A_1'} - \nu_{A_2} - \nu_{A_K}}{\nu_{A_K}} x_{A_K}^o \eta_{A_K}\right).$$

Produsul de reacţie A_1' este, de această dată, repartizat în faza m şi faza n. Este de aceea necesar să se alcătuiască şi bilanţul fazelor.

Deoarece faza m se reprezintă, la un moment oarecare, prin simbolul $[A_1' + A_K + A_2 + A'']_m$ se poate scrie bilanţul acestei faze sub forma:

$$n_{[]_m} = n_{A_K} + n_{A_2} + n_{A''} + n_{A_{1[]_m}'}. \tag{I.3.2}$$

Bilanţul fazei n se va scrie:

$$n_{[]_n} = n_{A_{1[]_n}'}. \tag{I.3.3}$$

De aici:

$$\begin{aligned} n_{[]m} &= n_{A_K}^o - n_{A_K}^o \eta_{A_K} + n_{A_2}^o - \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_K}} n_{A_K}^o \eta_{A_K} + n_{A_1''}^o + n_{A_2''}^o + n_{A_{1[]_m}'} = \\ &= n_{A_K}^o + n_{A_2}^o + n_{A''}^o - \left(1 + \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_K}}\right) n_{A_K}^o \eta_{A_K} + n_{A_{1[]_m}'}. \end{aligned} \tag{I.3.4}$$

şi de această dată:

$$n_{[]_n} = n_{A_{1[]_n}'}.$$

Este necesar să se scrie şi relaţia:

$$n_{A_{1[]_m}'} + n_{A_{1[]_n}'} = n_{A_1'} = n_{A_1'}^o + \frac{\nu_{A_1'}}{\nu_{A_K}} n_{A_K}^o \eta_{A_K}.$$

Ecuaţia bilanţului fazei m se poate aduce la forma următoare:

$$\begin{aligned} n_{[]m} &= n_T^o + \frac{\nu_{A_1'} - \nu_{A_2} - \nu_{A_K}}{\nu_{A_K}} n_{A_K}^o \eta_{A_K} - n_{[]n} = \\ &= n_T^o \left(1 + \frac{\nu_{A_1'} - \nu_{A_2} - \nu_{A_K}}{\nu_{A_K}} x_{A_K}^o \eta_{A_K}\right) - n_{[]_n}. \end{aligned}$$

Este util să se introducă şi noţiunea de randament al fazei n definită prin relaţia:

$$\eta_{[]_n} = \frac{n_{[]_n}}{n_{[]_n}^e}. \tag{I.3.5}$$

Mărimea $n_{[]_n}^e$ reprezintă numărul de moli de produs de reacţie A_1', existenţi în faza n în momentul echilibrului dintre fazele:

$$[A_1' + A_K + A_2 + A'']_m \rightleftharpoons [A_1']_n$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuațiile de bilanț ale fazelor capătă formele :

$$n_{[]_n} = n^e_{[]_n}\eta_{[]_n}, \tag{I.3.6}$$

$$n_{[]_m} = n^o_T\left(1 + \frac{\nu_{A'_1} - \nu_{A_2} - \nu_{A_K}}{\nu_{A_K}} x^o_{A_K}\eta_{A_K}\right) - n^e_{[]_n}\eta_{[]_n}. \tag{I.3.7}$$

Trecerea de la numărul de moli la masă se va face prin intermediul următoarelor relații :

$$m_{A_K} = m^o_{A_K} - m^o_{A_K}\eta_{A_K};\ m_{A_2} = m^o_{A_2} - \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_K}}\frac{M_{A_2}m^o_{A_K}}{M_{A_K}}\eta_{A_K},$$

$$m_{A'_1} = m^o_{A'_1} + \frac{\nu_{A'_1}}{\nu_{A_K}}\frac{M_{A'_1}}{M_{A_K}}m^o_{A_K}\eta_{A_K},$$

$$m_{A''_1} = m^o_{A''_1};\ m_{A''_2} = m^o_{A''_2},$$

$$m_T = m^o_T + \frac{\nu_{A'_1}M_{A'_1} - \nu_{A_2}M_{A_2} - \nu_{A_K}M_{A_K}}{\nu_{A_K}M_{A_K}} m^o_{A_K}\eta_{A_K} =$$

$$= m^o_T\left(1 + \frac{\nu_{A'_1}M_{A'_1} - \nu_{A_2}M_{A_2} - \nu_{A_K}M_{A_K}}{\nu_{A_K}M_{A_K}} \tilde{x}^o_{A_K}\eta_{A_K}\right).$$

$$m_{[]_n} = m^e_{[]_n}\eta_{[]_n},$$

$$m_{[]_m} = m^o_T\left(1 + \frac{\nu_{A'_1}M_{A'_1} - \nu_{A_2}M_{A_2} - \nu_{A_K}M_{A_K}}{\nu_{A_K}M_{A_K}} \tilde{x}^o_{A_K}\eta_{A_K}\right) - m^e_{[]_n}\eta_{[]_n}.$$

Pentru exprimarea compoziției fazice a masei de reacție prin intermediul fracțiilor molare sau fracțiilor de masă referitoare la fază, sînt valabile relațiile :

$$x_{[]_m} = \frac{n_{[]_m}}{n_{[]_n} + n_{[]_m}} = \frac{n_{[]_m}}{n_T} = \frac{n^o_T}{n_T}\left(1 + \frac{\nu_{A'_1} - \nu_{A_2} - \nu_{A_K}}{\nu_{A_K}} x^o_{A_K}\eta_{A_K}\right) - \frac{n^e_{[]_n}\eta_{[]_n}}{n_T} =$$

$$= 1 - \frac{n^e_{[]_n}\eta_{[]_n}}{n^o_T\left(1 + \frac{\nu_{A'_1} - \nu_{A_2} - \nu_{A_K}}{\nu_{A_K}} x^o_{A_K}\eta_{A_K}\right)}.$$

$$x_{[]_n} = \frac{n^e_{[]_n}\eta_{[]_n}}{n^o_T\left(1 + \frac{\nu_{A'_1} - \nu_{A_2} - \nu_{A_K}}{\nu_{A_K}} x^o_{A_K}\eta_{A_K}\right)}.$$

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea:

$$\bar{x}_{[]_m} = 1 - \frac{m^e_{[]_n}\,\eta_{[]_n}}{m^o_T\left(1 + \dfrac{\nu_{A_1}M_{A'_1} - \nu_{A_2}M_{A_2} - \nu_{A_K}M_{A_K}}{\nu_{A_K}M_{A_K}}\,\bar{x}^o_{A_K}\,\eta_{A_K}\right)},$$

$$\bar{x}_{[]_n} = \frac{m^e_{[]_n}\,\eta_{[]_n}}{m^o_T\left(1 + \dfrac{\nu_{A'_1}M_{A'_1} - \nu_{A_2}M_{A_2} - \nu_{A_K}M_{A_K}}{\nu_{A_K}M_{A_K}}\,\bar{x}^o_{A_K}\,\eta_{A_K}\right)}.$$

Compoziția chimică a fazei m se exprimă prin relațiile:

$$x_{A_K} = \frac{n_{A_K}}{n_{[]_m}} = \frac{x^o_{A_K} - x^o_{A_K}\eta_{A_K}}{1 + \dfrac{\nu_{A'_1} - \nu_{A_2} - \nu_{A_K}}{\nu_{A_K}}\,x^o_{A_K}\eta_{A_K} - \dfrac{n^e_{[]_n}}{n^o_T}\,\eta_{[]_n}},$$

și respectiv:

$$\bar{x}_{A_K} = \frac{m_{A_K}}{m_{[]_m}} = \frac{\bar{x}^o_{A_K} - \bar{x}^o_{A_K}\eta_{A_K}}{1 + \dfrac{\nu_{A'_1}M_{A'_1} - \nu_{A_2}M_{A_2} - \nu_{A_K}M_{A_K}}{\nu_{A_K}M_{A_K}}\,\bar{x}^o_{A_K}\eta_{A_K} - \dfrac{m^e_{[]_n}}{m^o_T}\,\eta_{[]_n}},$$

$$x_{A_2} = \frac{x^o_{A_2} - \dfrac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_K}}\,x^o_{A_K}\eta_{A_K}}{1 - \dfrac{\nu_{A'_1} - \nu_{A_2} - \nu_{A_K}}{\nu_{A_K}}\,x^o_{A_K}\eta_{A_K} - \dfrac{n^e_{[]_n}}{n^o_T}\,\eta_{[]_n}},$$

și respectiv:

$$\bar{x}_{A_2} = \frac{\bar{x}^o_{A_2} - \dfrac{\nu_{A_2}M_{A_2}}{\nu_{A_K}M_{A_K}}\,\bar{x}^o_{A_K}\eta_{A_K}}{1 + \dfrac{\nu_{A'_1}M_{A'_1} - \nu_{A_2}M_{A_2} - \nu_{A_K}M_{A_K}}{\nu_{A_K}M_{A_K}}\,\bar{x}^o_{A_K}\eta_{A_K} - \dfrac{m^e_{[]_n}}{m^o_T}\,\eta_{[]_n}},$$

$$x_{A'_1[]_m} = \frac{n_{A'_1[]_m}}{n_{[]_m}} = \frac{x^o_{A'_1} + \dfrac{\nu_{A'_1}}{\nu_{A_K}}\,x^o_{A_K}\eta_{A_K} - \dfrac{n^e_{[]_n}}{n^o_T}\,\eta_{[]_n}}{1 + \dfrac{\nu_{A'_1} - \nu_{A_2} - \nu_{A_K}}{\nu_{A_K}}\,x^o_{A_K}\eta_{A_K} - \dfrac{n^e_{[]_n}}{n^o_T}\,\eta_{[]_n}},$$

Scanned with OKEN Scanner

și respectiv :

$$\bar{x}_{A'_1[]_m} = \frac{\bar{x}^o_{A'_1} + \frac{\nu_{A'_1} M_{A'_1}}{\nu_{A_K} M_{A_K}} \bar{x}^o_{A_K} \eta_{A_K} - \frac{m^e_{[]_n}}{m^o_T} \eta_{[]_n}}{1 + \frac{\nu_{A'_1} M_{A_1} - \nu_{A_2} M_{A_2} - \nu_{A_K} M_{A_K}}{\nu_{A_K} M_{A_K}} \bar{x}^o_{A_K} \eta_{A_K} - \frac{m^e_{[]_n}}{m^o_T} \eta_{[]_n}}.$$

Tabelul bilanțului de materiale într-un reactor se întocmește, ca și tabelul I.2.1. cu deosebirea că de această dată se vor include și bilanțurile de fază. La întocmirea bilanțului termic se va ține seama de efectul termic specific acestui tip de procese, precum și de faptul că masa de reacție la ieșire este bifazică.

3.3. CARACTERISTICELE FAZEI NOI

S-a arătat că faza nouă apare, în esență, sub forma unei faze dispersate în faza veche ; faza solidă dispersată într-o fază lichidă sau gazoasă, fază lichidă dispersată într-o fază gazoasă ; fază gazoasă dispersată într-o fază lichidă. Particulele macroscopice ale fazei disperse trebuie caracterizate prin mărime, formă, etc. Masa de reacție, care poate fi privită în general ca o ,,suspensie'' trebuie caracterizată prin distribuția particulelor macroscopice în spațiu, prin viteza și distribuția vitezei particulelor macroscopice, etc.

Particulele macroscopice ale fazei disperse formîndu-se în cîmpul gravitațional sînt supuse proceselor mecanice și fizice de acumulare, de sedimentare sau ascensionale.

Descrierea matematică a procesului, precum și măsurile care trebuie luate pentru dirijarea procesului cu obținerea unor particule macroscopice cu anumite dimensiuni etc. necesită cunoașterea tuturor problemelor menționate. Aceste probleme nu intră în obiectul ingineriei proceselor chimice ; astfel de probleme se tratează în ingineria proceselor fizice și se adîncesc la disciplina de utilaj.

3.4. CERCETAREA ECHILIBRULUI TERMODINAMIC

3.4.1. Probleme generale

În cadrul procesului tip amestecare moleculară-reacție-formare și creștere de germeni echilibrul termodinamic se caracterizează ca echilibrul reacției chimice și al formării și creșterii germenilor. Problemele referitoare la echilibrul reacției chimice nu se deosebesc de cele tratate în capitolul prece-

Scanned with OKEN Scanner

dent şi de aceea nu se revine asupra lor. Problemele referitoare la echilibrul procesului de formare a germenilor se concretizează în problemele suprasaturaţiei şi mărimii germenului, cît şi în cele ale echilibrului dintre faza veche, considerată ca soluţie saturată şi faza nouă. În general, faza nouă este o combinaţie sau o soluţie; în ecuaţia caracteristică (I.3.1) s-a luat în consideraţie cazul cel mai frecvent întîlnit în industria chimică anorganică, adică apariţia fazei noi sub forma unei combinaţii. Echilibrul procesului de formare a germenilor este o problemă cunoscută; de aceea, în cele ce urmează, se reamintesc doar aspectele cele mai importante din punctul de vedere al ingineriei procesului chimic. În tratarea echilibrului de fază se adîncesc, practic, toate problemele principale referitoare la calculul echilibrului lichid-solid şi lichid-vapori din sistemele binare, ternare, cuaternare şi din sistemele cu cinci componente. Astfel de echilibre se întîlnesc frecvent în industria chimică anorganică şi tratarea lor, mult mai amplă decît se face obişnuit la cursul de chimice fizică, este strict necesară.

3.4.2. Echilibrul procesului de formare a germenilor

3.4.2.1. Suprasaturaţia

Suprasaturaţia este definită prin unul din termenii; suprasaturaţia absolută, suprasaturaţia relativă şi coeficientul de suprasaturaţie. Prin referire la soluţiile suprasaturate în produsul de reacţie A_1', suprasaturaţia absolută (Sa) se defineşte prin relaţia:

$$S_a = C^{ss}_{A_1'} - C^{s}_{A_1'}, \tag{I.3.8}$$

sau

$$S^p_a = p^{ss}_{A_1'} - p^{s}_{A_1'}. \tag{I.3.9}$$

Mărimile $C^{ss}_{A_1'}$ şi $C^{s}_{A_1'}$ reprezintă concentraţia soluţiei suprasaturate şi respectiv a soluţiei saturate; în cazul masei de reacţie gazoase se poate folosi relaţia (I.3.9), în care $p^{ss}_{A_1'}$ şi $p^{s}_{A_1'}$ reprezintă presiunile parţiale în cele două tipuri de soluţii. Suprasaturaţia relativă (Sr) este definită prin relaţia:

$$S_r = \frac{C^{ss}_{A_1'} - C^{s}_{A_1'}}{C^{ss}_{A_1'}}; \quad S^p_r = \frac{p^{ss}_{A_1'} - p^{s}_{A_1'}}{p^{ss}_{A_1'}}. \tag{I.3.10}$$

Coeficientul de suprasaturaţie (γ_s) al componentului A_1' se defineşte prin relaţia:

$$\gamma_s = \frac{C^{ss}_{A_1'}}{C^{s}_{A_1'}}; \quad \gamma^p_s = \frac{p^{ss}_{A_1'}}{p^{s}_{A_1'}}. \tag{I.3.11}$$

Scanned with OKEN Scanner

Între cei trei termeni se stabilesc ecuațiile :

$$S_a = (\gamma_s - 1)C^s_{A'_1}, \quad S_r = \frac{S_a}{C^s_{A'_1}} = \gamma_s - 1. \tag{I.3.12}$$

Soluția suprasaturată poate fi considerată ca sistem omogen sau ca fiind plasată între soluția reală și cea coloidală. Proprietățile soluției suprasaturate, cu excepția indicelui de refracție, sînt aceleași ca ale soluției saturate corespunzătoare. Soluția suprasaturată se obține nu numai prin reacția chimică ci și prin răcire, încălzire, salefiere, absorbția fizică. În procesul tip amestecare moleculară-reacție chimică-formare și creștere de germeni, încălzirea și răcirea pot contribui, concomitent cu reacția, la formarea soluției suprasaturate.

3.4.2.2. Mărimea germenului

În conformitate cu teoria fluctuației, se consideră că particulele chimice ale componentului A'_1 participă la un proces de formare și de distrugere a unor asociații de astfel de particule. Aceste asociații pot corespunde apariției fazei noi $[A'_1]_n$. Cantitatea minimă de fază nouă capabilă de existență proprie se numește germen.

Mărimea germenului poate fi stabilită, cum se știe, cercetînd variația entalpiei libere în procesul său de formare. Această variație $\Delta_{f.g.}G_{P.T.}$ constă în conformitate cu reprezentările lui G i b b s asupra apariției fazei noi, din modificarea entalpiei libere în procesul de trecere de la faza veche la faza nouă $(\Delta G_{[]_n})$ și din modificarea entalpiei libere în procesul de formare a suprafeței (ΔG_s), conform relației :

$$\Delta_{f.g.}G_{P.T.} = \Delta G_{[]_n} + \Delta G_s. \tag{I.3.13}$$

În figura I.3.2, este reprezentată variația fiecăreia din aceste mărimi cu raza germenului. Se constată că mărimea $\Delta_{f.g.}G_{P.T.}$ trece printr-un maxim. Acestuia îi corespunde o dimensiune critică, care marchează formarea unei asociații stabile, respectiv formarea germenului de rază r_g. Pentru determinarea mărimii r_g este necesar, așa dar, să se rezolve ecuația :

$$\frac{\partial(\Delta_{f.g.}G)}{\partial r} = 0.$$

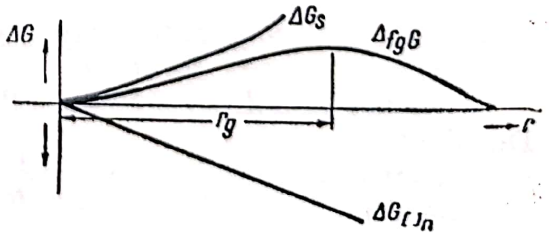


Fig. I.3.2 — Variația entalpiei libere în formarea germenului în funcție de dimensiunile germenului format.

Variaţia entalpiei libere în procesul de formare a suprafeţei (ΔG_s) se stabileşte în termodinamica sistemelor disperse. În cazul considerat aici, suprafaţa variază de la zero la S şi tensiunea superficială rămîne constantă; se poate scrie:

$$\Delta G_s = S\sigma. \tag{I.3.14}$$

Mărimea $\Delta G_{[]_n}$ reprezintă diferenţa dintre entalpia liberă a substanţei A'_1, luată în cantitatea $n_{A'_1}$, din faza veche m şi din faza nouă n:

$$\Delta G_{[]_n} = n_{A'_1}\left(\mu^{ss}_{A'_1} - \mu^{s}_{A'_1}\right). \tag{I.3.15.}$$

Deoarece

$$\mu^{ss}_{A'_1} - \mu^{s}_{A'_1} = \mu_o + RT\ln a^{ss}_{A'_1} - \mu_o - RT\ln a^{s}_{A'_1} = RT\ln\frac{f^{ss}_{A'_1}C^{ss}_{A'_1}}{f^{s}_{A'_1}C^{s}_{A'_1}},$$

presupunînd $f^{ss}_{A'_1} \approx f^{s}_{A'_1}$ se poate scrie:

$$\mu^{ss}_{A'_1} - \mu^{s}_{A'_1} = RT\ln\gamma_s. \tag{I.3.16.}$$

Pe baza ecuaţiei (I.3.14) şi (I.3.16), ecuaţia (I.3.13) devine:

$$\Delta_{f.g.}G_{P,T.} = S\sigma - n_{A'_1}RT\ln\gamma_s.$$

Această ecuaţie se transformă, presupunînd că germenii formaţi sînt sferici. În acest caz:

$$S = 4\pi r^2;\ n_{A'_1} = \frac{m_{A'_1}}{M_{A'_1}} = \frac{\rho_{A'_1}v_g}{M_{A'_1}} = \bar{\rho}v_g = \frac{4}{3}\pi\bar{\rho}r^3.$$

De aici:

$$\Delta_{f.g.}G_{P.T.} = 4\pi r^2\sigma - \frac{4}{3}\pi\bar{\rho}r^3RT\ln\gamma_s.$$

Prin derivare şi egalarea derivatei cu zero se obţine:

$$\frac{\partial(\Delta_{f.g.}G)}{\partial r} = 0 = 8\pi r\sigma - 4\pi\bar{\rho}r^2RT\ln\gamma_s.$$

De aici:

$$r_g = \frac{2}{\bar{\rho}RT}\frac{\sigma}{ln\,\gamma_s}. \tag{I.3.17.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuația (I.3.17.) poate fi scrisă și sub formele:

$$\ln \gamma_s = \frac{2}{\bar{\rho} RT} \cdot \frac{\sigma}{r_g} = K_1 \frac{\sigma}{\bar{\rho} \cdot T \cdot r_g} = K \frac{\sigma}{T \cdot r_g},$$

sau:

$$\gamma_s = \frac{C^{ss}_{A'_1}}{C^{s}_{A'_1}} = e^{\frac{K\sigma}{Tr_g}},$$

sau:

$$C^{ss}_{A'_1} = C^{s}_{A'_1} \cdot e^{\frac{K\sigma}{Tr_g}}.$$

Din aceste relații se constată că soluția finală are o suprasaturație cu atît mai mare, cu cît germenii care apar au dimensiuni mai mici, cu cît temperatura este mai mică și cu cît tensiunea superficială și solubilitatea substanței A'_1, sînt mai mari. Germenii cu o anumită dimensiune se găsesc în echilibru cu soluția suprasaturată de o anumită concentrație A'_1. Această din urmă soluție poate fi considerată și ca soluție saturată în A'_1, atunci cînd această substanță pură se dizolvă sub formă dispersată, particulele fazei disperse A'_1, avînd raza r_g. Echilibrul dintre germeni și faza veche nu este stabil și, dacă reacția a încetat, germanii vor crește, la P, $T = ct.$ pe seama micșorării concentrației pînă la aceea corespunzătoare soluției saturate obișnuite. Dacă germenii nu au aceleași dimensiuni, cei mici dispar și determină creșterea celor mari. Prin creștere, germenul formează o granulă, o picătură sau o bulă.

Creșterea germenului la macroparticula corespunzătoare se face nu numai prin mecanismul indicat mai sus, ci și prin procese speciale de acumulare a macroparticulelor (concreștere, coalescență, etc). Aceste procese au fost deja menționate în cadrul subcapitolului referitor la caracteristicile fazei noi.

3.4.3. Echilibrul fazelor

3.4.3.1. Calculele grafice

Echilibrele de fază care apar în cadrul maselor de reacție polifazice, se determină pe baza datelor experimentale generalizate și prezentate în literatură sub formă de tabele, ecuații empirice și diagrame. De cele mai multe ori se construiesc diagramele de echilibru corespunzătoare sistemelor cu unul sau mai mulți componenți și pe acest fel de diagrame se efectuează așa numitele calcule grafice de echilibru. În cele ce urmează se vor trata numai calculele grafice pe diagramele corespunzătoare echilibrului lichid-solid, în sisteme binare, ternare, cuaternare formate, în speță, din soluții apoase de săruri. Se vor indica de asemenea, sumar, calculele echilibrului lichid-vapori în sistemele binare și ternare.

Pentru calculele grafice se pot folosi numai diagramele plane și din această cauză modelele spațiale, specifice sistemelor cu mai mult de doi componenți,

Scanned with OKEN Scanner

trebuie înlocuite cu proiecţiile corespunzătoare. De asemenea, pentru uşurinţa efectuării şi a exactităţii calculelor este necesară folosirea coordonatelor dreptunghiulare, care permit alegerea tipurilor de diagrame pentru efectuarea calculelor cu un număr minim de operaţii, cît şi folosirea directă a hîrtiei milimetrice. În general, calculele tehnologice se simplifică dacă pe diagrame, compoziţia se exprimă în procente de masă. Excepţie fac diagramele de dublu schimb pe care compoziţia trebuie să se exprime în unităţi molare sau echivalente.

Compoziţia şi condiţiile de existenţă ale unui sistem se reprezintă pe diagramă printr-un punct figurativ. Problema de bază în calculul grafic constă, după construcţia diagramei plane sau a „diagramei de calcul", în stabilirea punctelor figurative ale sistemului iniţial şi ale celui final, inclusiv punctele figurative ale fazelor sau „complexelor" din care este alcătuit sistemul.

Calculele grafice se pot efectua prin una din următoarele metode: regula pîrghiei sau conodei, metoda componentului neschimbat şi metoda bilanţului de materiale sau a ecuaţiei V a n't H o f f. Pentru a evidenţia apariţia sau dispariţia de faze într-un proces oarecare, sistemul în care se petrece un astfel de proces este numit complex. Sistemul care se desface este complexul primar sau iniţial şi cele în care se desface — complexele simple sau obţinute. Regula dreptei de legătură sau conodei arată că, la presiune şi temperatură constantă, punctele figurative ale complexului primar şi cele ale complexelor obţinute prin desfacere se află pe o aceeaşi dreaptă. În figura I.3.3, A este punctul figurativ al complexului primar, C şi B punctele figurative ale complexelor simple, x, x_B, x_C fiind concentraţiile corespunzătoare.

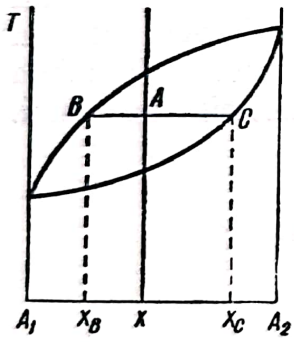


Fig. I.3.3. — Diagrama de echilibru într-un sistem binar.

În conformitate cu regula pîrghiei, dacă complexul A se desface în complexele C şi B, se poate scrie:

$$\frac{m_B}{m_C} = \frac{\overline{AC}}{\overline{AB}} \qquad \text{(I.3.18.)}$$

$\overline{AC}$ şi $\overline{AB}$ sînt lungimile segmentelor respective măsurate pe conodă sau abscisă, iar m_B şi m_C, masele complexelor B şi C.

Metoda componentului neschimbat, după cum arată însăşi denumirea sa, se poate utiliza numai atunci cînd masa unuia sau a mai multor componente din sistem, rămîne în aceeaşi fază şi la sfîrşitul procesului. În esenţă, această metodă constă în alcătuirea unei proporţii pe baza datelor asupra sistemului final. Dacă se notează cu a şi p concentraţia şi masa componentului sau componenţilor neschimbaţi din soluţia finală, cu b şi x concentraţia şi masa componentului sau componenţilor variabili, se poate scrie:

$$\frac{a}{b} = \frac{p}{x} \qquad \text{(I.3.19.)}$$

Concentraţiile a şi b sînt date prin punctul figurativ al soluţiei finale şi p prin enunţul problemei.

Metoda alcătuirii bilanțurilor de materiale sau a alcătuirii ecuației după V a n 't H o f f, constă în stabilirea ecuației bilanțului general, al tuturor componenților și a bilanțului parțial al fiecărui component. Bilanțul se alcătuiește prin referire la unitatea de masă sau la unitatea molară a componentului primar. În cazul cînd concentrația complexului primar este exprimată în procente de masă, se alege, pentru ușurința calculelor, drept unitate de masă 100 kg. Procentele de masă ale componentelor din complexul primar, notate cu $a(A)$, $b(B)$, ... $n(N)$, reprezintă însăși cantitatea lor în kilograme. Cantitatea de soluție rezultată este numai o fracție, notată cu m, din cantitatea complexului primar, și ca urmare, procentele de masă ale componenților acestei soluții, notate cu $a_1(A)$, $b_1(B)$ ... $n_1(N)$, reprezintă cantitățile componenților rămași în soluție numai prin înmulțirea cu fracția m. Componenții puri care se separă, notați cu $x(A)$, $y(B)$, ... $u(N)$, sînt dați în kilograme. Ecuația bilanțului de masă are forma:

$$a(A) + b(B) + \ldots + n(N) = x(A) + \ldots + u(N) + m\begin{cases} a_1(A) \\ \vdots \\ n_1(N) \end{cases}$$

Ecuațiile bilanțului componenților sînt de forma:

$$\begin{aligned} a(A) &= x(A) + ma_1(A) \\ &\vdots \qquad\quad \vdots \\ n(N) &= u(N) + mn_1(N) \end{aligned}$$

Mărimile $a, b, \ldots, n$, sînt date prin punctul figurativ al complexului primar, a_1, b_1 ... n_1 prin punctul figurativ al soluției rezultate; mărimile m, x, y, ... u, se calculează cu ajutorul sistemului dat de ecuații.

În unele cazuri, și în special al reacțiilor de dublu schimb se alege unitatea molară. Compoziția soluțiilor este exprimată prin numărul de moli la 1 000 moli apă. Ecuațiile de bilanț au forma:

$$a(moli\ A_1) + b(moli\ B) + \ldots + 1\,000\ moli\ H_2O = x\,(moli\ A_1) + \ldots + m\begin{cases} a_1(A) \\ b_1(b) \\ \vdots \\ h\,(H_2O) \end{cases}$$

$$\begin{aligned} a(moli\ A) &= x(moli\ A) + m_{a_1}(moli\ A_1/1\,000\ moli\ H_2O) \\ b(moli\ B) &= y(moli\ B) + m_{b_1}(moli\ B/1\,000\ moli\ H_2O) \end{aligned} \qquad (I.3.50)$$

3.4.3.2. Sisteme binare

3.4.3.2.1. Echilibrul solid-lichid

Diagramele temperatură-compoziție corespunzătoare sistemelor binare au o importanță deosebită datorită întrebuințării lor pe scară largă, cît și faptului că ele stau la baza construirii diagramelor tuturor celorlalte sisteme. Pentru construcția diagramei, așa cum se știe, se ridică perpendiculare la capetele dia-

gramei compoziţiei şi, pe baza datelor experimentale din îndrumătoare, se fixează punctele figurative ale componenţilor puri, ale eutecticelor, distecticelor, peritecticelor şi ale altor sisteme caracteristice. Compoziţia se exprimă, în vederea simplificării calculelor în procente de masă.

În figura I.3.4 *a* sînt reprezentate tipurile diagramelor sistemelor binare şi anume: diagrama amestecurilor mecanice binare (*1*), diagramele care reprezintă trecerea de la o soluţie stabilă la o altă soluţie stabilă în întreg intervalul de concentraţii (*2*) şi diagramele care reprezintă trecerea unei soluţii stabile în întreg intervalul de concentraţii într-un amestec de combinaţii, amestec de soluţii şi alte soluţii (*3*). Sistemele bifazice, ale căror domenii sînt mărginite de o curbă punctată şi una plină, reprezintă echilibrul între faze cu stări de agregare diferite $g - l$, $l - s$, $g - s$ sau între faze cu aceeaşi stare de agregare $l - l$, $s - s$, $g - s$ însă diferite, în general, după compoziţie sau după modificaţiile componentelor. În primul caz curbele punctate şi pline se numesc după starea de agregare a fazelor, iar în al doilea caz curbe de echilibru sau curbe critice. Aşa de exemplu, curba punctată de pe diagrama 2 a este numită curba vaporilor şi cea plină curba lichidului, dacă soluţia *1* reprezintă o soluţie gazoasă şi soluţia *2* o soluţie lichidă, curba lichidului şi respectiv curba solidului, dacă cele două soluţii reprezintă soluţia lichidă şi respectiv solidă, curba începutului şi sfîrşitului transformării polimorfice, dacă soluţia *1* conţine componentele *A* şi *B* cu o modificaţie şi soluţia *2* cu altă modificaţie. Pe diagrama *3 g*, care se referă la echilibre care au loc numai într-o anumită stare de agregare, cele două curbe *aK* şi *Kb* au fost trasate pline. Aceste curbe reprezintă, aşa cum se ştie, curba solubilităţii componentului *B* în *A* şi a lui *A* în *B*. Componentele *A* şi *B* sînt ambele solide, lichide sau gazoase.

Diagramele binare menţionate sînt denumite şi funcţie de criteriile generale de clasificare ale diagramelor şi anume: funcţie de relaţiile între parametrii independenţi ai sistemului — diagrame de stare, de relaţiile între parametrii independenţi ai sistemului la echilibru — diagrame ale echilibrului fizicochimic sau diagramele echilibrului de faze sau diagrame de echilibru, de starea de agregare a fazelor în echilibru — diagrame de fierbere respectiv de condensare sau diagrame ale temperaturilor de fierbere respectiv condensare, diagrame de topire respectiv solidificare, etc, de modificaţiile componentelor — diagrame de transformare polimorfică, de compoziţia fazelor în echilibru, diagrame de solubilitate.

Echilibrele lichid-solid în sistemele binare care interesează domeniul tehnologiei substanţelor anorganice sînt cele care se referă, în primul rînd, la soluţiile lichide apoase şi, în al doilea rînd, la soluţiile lichide a două săruri cu ion comun. Componentele *A* şi *B* din sistemele care interesează sînt, aşa dar, apa şi o sare, sau două săruri. În aceste sisteme, echilibrul lichid-solid se manifestă totodată, mai ales, ca echilibru soluţie $\rightleftharpoons$ combinaţie reprezentat în diagramele *3a*, *3b* şi *3c*. De aceea, în cele ce urmează, se fac referiri la aceste diagrame.

Pe diagramele $T - x$ se pot urmări şi calcula, firește, procesele legate de variaţia concentraţiei şi temperaturii. Acestea se concretizează în sistemele

Scanned with OKEN Scanner

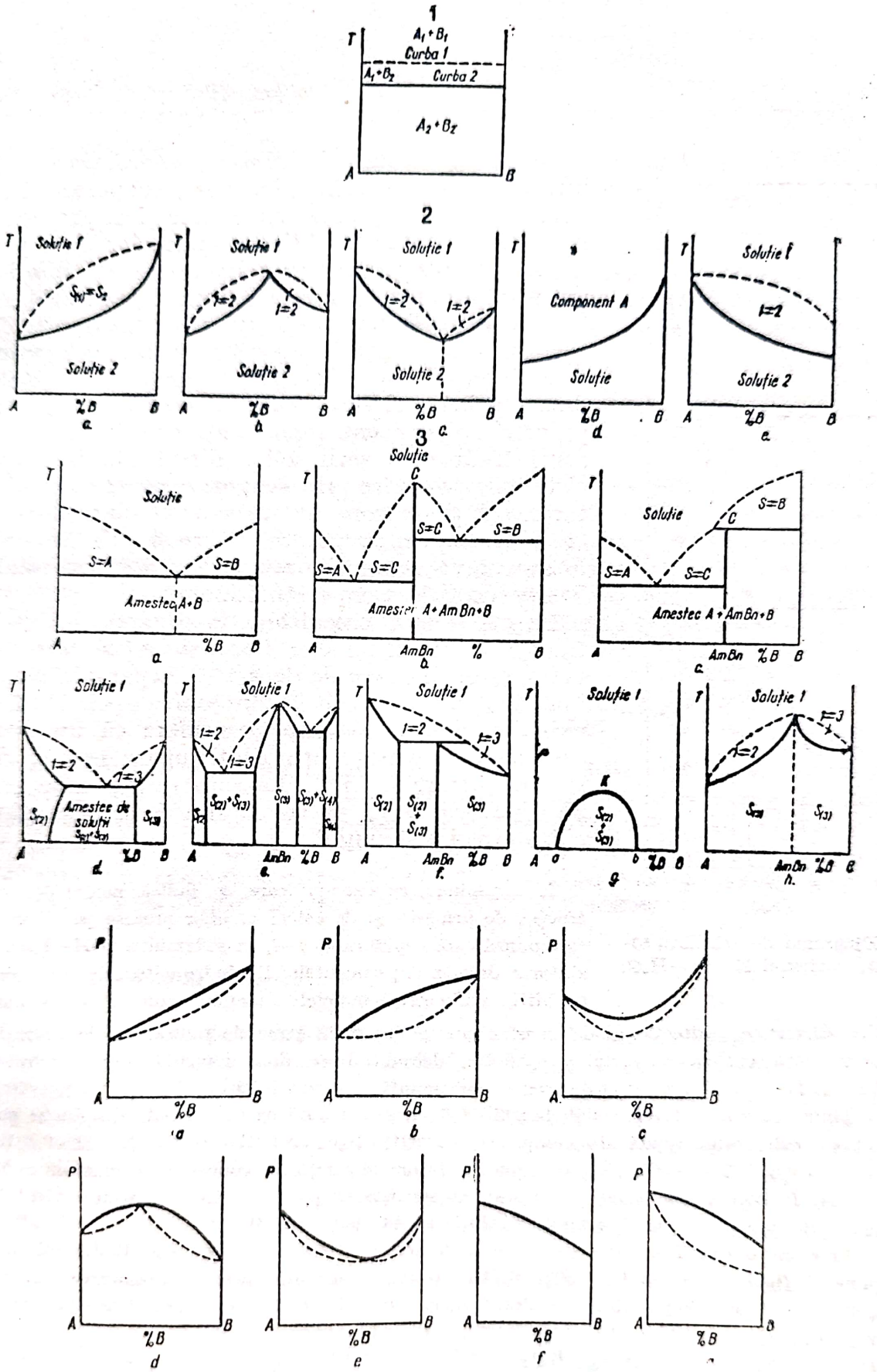


Fig. I.3.4. — Diagramele tip ale sistemelor binare. Diagramele $T - x$ și diagramele $P - x$

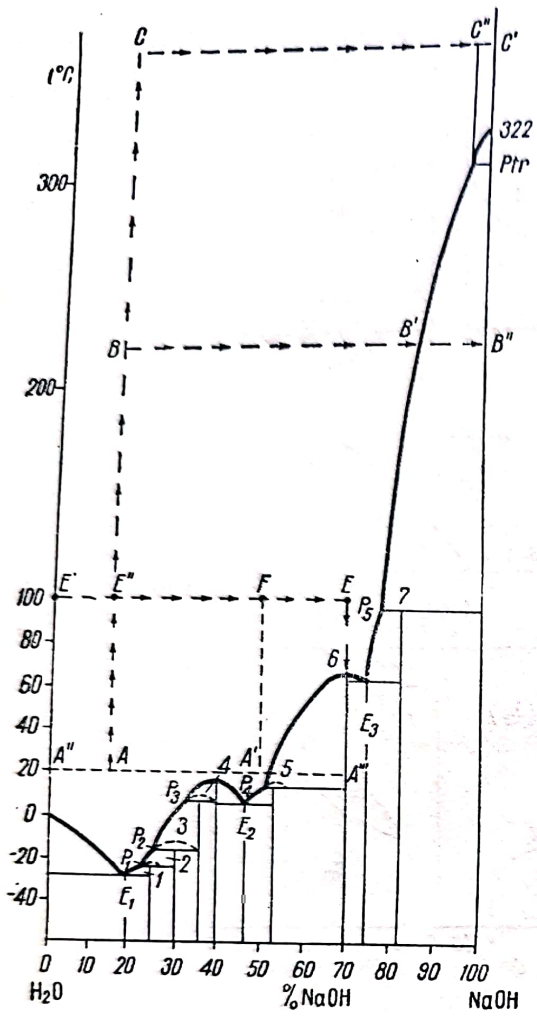


Fig. I.3.5 — Diagrama de echilibru solid-lichid pentru sistemul NaOH—H_2O.

apă-sare ca procese de diluare, concentrare prin introducerea sării solide, încălzire, evaporare şi răcire. Studiul diagramelor concrete şi al proceselor menţionate permite obţinerea primelor date pentru elaborarea proceselor tehnologice ale diferitelor produse, pentru alegerea formei produselor, în funcţie de utilizare, depozitare şi transport. De asemenea se obţin date pentru elaborarea proceselor de purificare a sărurilor, de separare a sărurilor din soluţii, se stabilesc condiţiile şi se clarifică parţial procesele de concentrare a soluţiilor prin evaporare sau introducerea sării solide direct sau în cadrul ciclizării, de topire prin evaporare pentru dezhidratarea soluţiilor concentrate sau a hidraţilor, de cristalizare prin evaporare, răcire şi prin încălzire în autoclave a soluţiilor sărurilor a căror solubilitate scade la temperaturi înalte, etc.

La efectuarea calculelor, în fixarea punctelor figurative ale sistemelor finale se va ţine seama că, în aparatele industriale de astăzi, separarea fazelor nu este completă decît la eliminarea apei. Dacă nu există precizări, se poate considera că umiditate sării solide separate prin centrifugare este de 5% şi prin filtrare de15%. La construirea conodei se va ţine seama că ea se confundă cu o porţiune a izotermei sistemului.

În continuare, ca exemplificare, se indică modul de construcţie, de urmărire şi de calcul al unor procese pe diagrama corespunzătoare echilibrului $s—l$, în sistemul NaOH—H_2O. Cu ajutorul datelor experimentale din îndrumătoarele, se fixează pe hîrtia milimetrică punctele singulare, adică punctele eutectice, distectice, peritectice şi de transformare polimorfică, punctele figurative ale hidraţilor, se trasează curbele lichidului şi solidului, delimitîndu-se final domeniile de existenţă ale fiecărei faze. Se obţine astfel diagrama reprezentată în figura I.3.5.

Ţinînd seama de fazele stabile la 293—303°K, se constată că hidroxidul de sodiu se poate fabrica sub formă solidă de compoziţia: NaOH · H_2O, NaOH · H_2O + NaOH · 0,5 H_2O, NaOH · 0,5 H_2O + NaOH şi NaOH, sau sub formă de soluţie de concentraţie maximă ≈ 52% NaOH. În timpul iernii soluţia de această compoziţie se poate solidifica cu uşurinţă şi ţinînd seama de acest lucru, este preferabilă soluţia cu 43—50% NaOH.

Procesul obţinerii soluţiei cu punctul figurativ A'(293°K, 50% NaOH) din soluţia cu punctul figurativ A(293°K, 15% NaOH) poate fi urmărit prin reprezentarea $AE''FA'$. Cantitatea de apă evaporată se calculează, alegînd conoda $A''AA'$, cu ajutorul regulei pîrghiei:

$$\frac{m_{H_2O}}{m_{soluţie}} = \frac{AA'}{AA''} = \frac{50 - 15}{15} = 0{,}700$$

Dacă se presupune că masa soluției inițiale este

$$m_{H_2O} + m_{soluție} = 1\,000 \text{ kg},$$

atunci rezultă că e nevoie să se evapore 700 kg apă.

Pentru obținerea solidului $NaOH \cdot H_2O$ se poate realiza procesul reprezentat, pe diagramă, prin $AE''FEA'''$. Soluția inițială se încălzește, se evaporă pînă cînd punctul ei figurativ ajunge în E și se răcește. Sub 337,5 °K întreaga cantitate de soluție se solidifică. Cantitatea de apă evaporată se poate calcula, analog, prin relația :

$$\frac{m_{H_2O}}{1\,000} = \frac{E''E}{E'E} = \frac{68,9 - 15,0}{68,9} = 0,784$$

De această dată trebuie să se evapore 784 kg apă. Deshidratarea completă se poate realiza printr-o evaporare finală la temperaturi mai mari de 595 °K. Procesul, independent de realizarea concretă, poate fi redat prin $AE''BCC''C'$. Cantitatea de apă evaporată prin obținerea solidului NaOH este de 850 kg. Dacă punctul figurativ al topiturii finale ar ajunge numai pînă în C'', prin răcire s-ar obține amestecul mecanic $NaOH + NaOH \cdot 0,5\ H_2O$. Calculul cantității fiecărui compus din amestec se efectuează cu ajutorul regulii pîrghiei, pe conoda care este tocmai linia peritecticului P_5 :

$$\frac{m_{NaOH}}{m_{NaOH+NaOH\cdot 0,5H_2O}} = \frac{m_{NaOH}}{1\,000} = \frac{95 - 77,3}{100 - 77,3} \simeq 0,780$$

Aceasta înseamnă că solidul format are 78% NaOH și 22% $NaOH \cdot 0,5\ H_2O$. Deshidratarea completă pe calea $AE''BB'B''$ este practic nerealizabilă, deoarece, după ce se ajunge la soluția saturată B' apar cristale în însăși aparatul de evaporare, cantitatea lor crește continuu și în B'' toată masa se solidifică. Forma sub care se fabrică hidroxidul de sodiu depinde, firește și de alți factori, în esență, de preț și calitate. Ținîndu-se seama de aceștia, astăzi se livrează hidroxidul de sodiu complet dezhidratat și soluții cu 43—50% NaOH.

3.4.3.2.2 Echilibrul lichid-vapori

Diagramele temperatură-compoziție sînt izobarele echilibrului lichid-vapori. Aceste diagrame, ca și izotermele echilibrului lichid-vapori, se construiesc pe baza datelor experimentale. Pe diagramele izobare, în conformitate cu legile lui K o n o v a l o v curbele lichidului sînt plasate sub curbele de vapori, invers ca pe diagramele izoterme. De asemenea, curba lichidului pe izobarele echilibrului lichid — vapori, în soluții ideale, nu mai este o dreaptă ca pe izotermele respective. Aceasta se datorește faptului că dependența dintre temperatura de fierbere a soluției ideale de compoziție nu este liniară.

Izobarele echilibrului lichid-vapori în sistemele binare sînt redate prin toate tipurile de digrame reprezentate în figura I. 3.4. *a*. Numărul diagramelor tip se poate însă reduce dacă se ține seama de specificul domeniului tehnologiei substanțelor anorganice. În industria chimică anorganică echilibrul lichid-vapori se referă, la soluțiile apoase lichide de săruri volatile

Scanned with OKEN Scanner

şi la soluţiile apoase lichide de săruri nevolatile. În aceste cazuri cele două faze în echilibru sînt soluţii şi, ca urmare, tipurile de diagrame care interesează sînt cele notate cu 2 — *a*, *b*, *c*, *d* şi *e*. Acestea din urmă sînt corespunzătoare tipurilor de diagrame $P - x$ reprezentate în figura I.3.4.*b*. Aşa după cum se ştie, plecînd de la o diagramă $P - x$ se poate obţine prin construcţii grafice diagrama corespunzătoare $T - x$, dacă sînt cunoscute relaţiile între presiunea de vapori şi compoziţie la mai multe temperaturi şi temperaturile de fierbere ale componenţilor puri. Operaţia inversă este de asemenea posibilă. Ca exemplu concret este dată în figura I.3.6, diagrama în sistemul $NH_3—H_2O$. Pe această diagramă sînt trasate curbele de lichid şi de vapori pentru o gamă mai mare de presiuni şi sînt reprezentate de asemenea şi curbele corespunzătoare echilibrului lichid-solid.

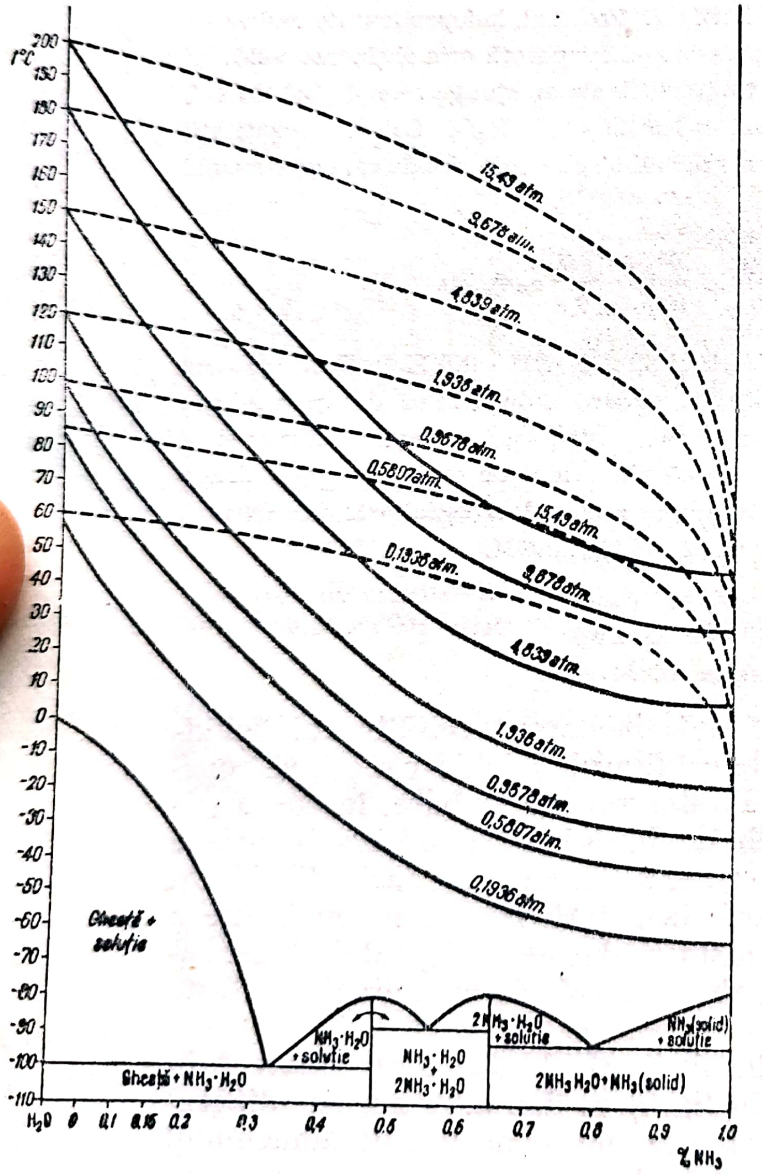


Fig. I.3.6 — Echilibrul lichid — vapori şi lichid — solid în sistemul $NH_3—H_2O$.

Diagramele temperatură-compoziţie sînt folosite pentru reprezentarea şi calculul echilibrului în procesele elementare de vaporizare şi condensare la presiune constantă. Ca urmare, ele sînt în acelaşi timp şi diagramele care stau la baza urmăririi şi calculului echilibrului proceselor industriale de separare a componenţilor unei soluţii prin evaporare, distilare, rectificare şi absorbţie.

Cu ajutorul diagramei reprezentată în figura I.3.7, se urmăreşte procesul elementar de vaporizare izobară a soluţiilor apoase de săruri nevolatile. Pe diagramă s-au trasat şi curbele caracteristice echilibrului lichid-solid. Pentru a realiza vaporizarea soluţiei iniţiale, reprezentată pe diagramă prin punctul figurativ M_0, aceasta se supune unei încălziri izobare. Dacă în timpul încălzirii compoziţia sistemului rămîne neschimbată, pe diagramă, punctul figurativ al sistemului se deplasează pe dreapta M'_0M_0, de la M'_0 la M_0, punctul figurativ al soluţiei de la M'_0 la M''_0 şi, pe curba lichidului, de la M''_0 la M_1, iar al vaporilor, pe ordonată, de la T''_0 la T_0. În momentul cînd punctul figurativ al sistemului a ajuns în M'''_0, el este format din vapori de apă şi soluţie de compoziţie x_1. Cantitatea de vapori, respectiv de apă eliminată din soluţia iniţială este dată prin relaţia:

$$m_{H_2O} = \frac{M_1M'''_0}{M_1T''_0}\, m^0_{[]l} = \frac{x_1 - x_0}{x_1}\, m^0_{[]l} = m^0_{[]l}\left(1 - \frac{x_0}{x_1}\right).$$

Aceeași relație se obține, firește și cu ajutorul ecuației bilanțului de materiale. Eliminarea apei din soluție poate fi însoțită de separarea fazei solide și în acest caz, se poate calcula pe diagramă și cantitatea acesteia. În sistemul reprezentat pe diagramă, prin eliminarea apei din soluția de hidroxid de sodiu la fierbere și la presiunea atmosferică, nu se separă faza solidă. Curba lichidului corespunzătoare echilibrului $l-v$ nu intersectează curba lichidului corespunzătoare echilibrului $l-s$ și, ca urmare, temperatura de fierbere a soluției crește continuu, iar eliminarea apei înseamnă o concentrare continuă a soluției.

De pe diagramă se constată că, în momentul cînd punctul figurativ al sistemului a ajuns în M_0''', temperatura vaporilor este egală cu aceea a soluției și are valoare T_0'''. La o astfel de temperatură și presiune vaporii de apă sînt supraîncălziți. În aparatele industriale de evaporare, ținînd seama de pierderile de căldură, există o diferență de temperatură între soluție și vapori. În cazul considerat, între T_0''' și T nu poate avea loc condensarea și, ca urmare, pierderile de căldură determină scăderea continuă a temperaturii vaporilor. Căderea de temperatură, adică diferența între temperatura de fierbere a soluției și temperatura vaporilor, este practic $T_0''' - T$. De acest fenomen trebuie să se țină seama la utilizarea vaporilor formați ca abur secundar.

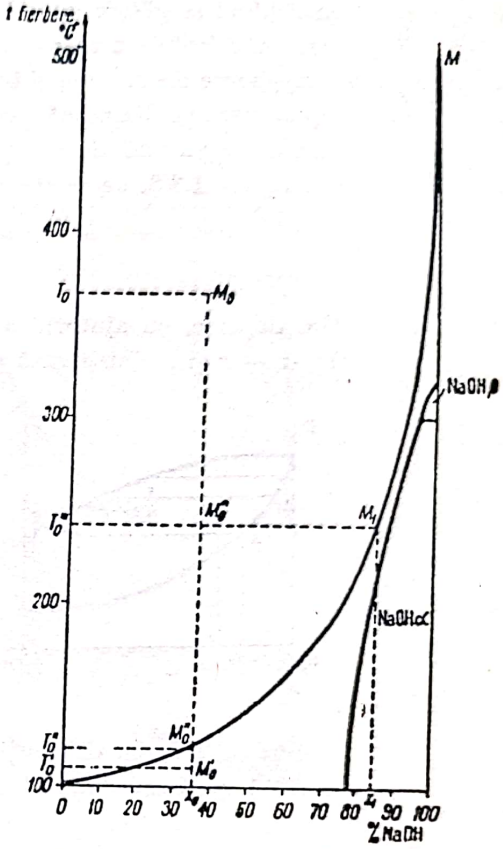


Fig. I.3.7. — Diagrama de fierbere în sistemul $NaOH-H_2O$.

În procesul de evaporare al soluțiilor apoase lichide de săruri nevolatile faza gazoasă în echilibru cu cea lichidă este mereu apa; presiunea de vapori a sării nevolatile dizolvate este neglijabilă chiar cînd punctul figurativ al sistemului ajunge în M care reprezintă substanța anhidră la temperatura de topire. La orice temperatură, cu ajutorul conodei și regulii pîrghiei — adică a bilanțului de materiale, se poate determina compoziția și cantitățile fazelor procesului în desfășurare. Din această cauză evaporarea soluțiilor poate fi numită și distilare la echilibru. Randamentul de separare a apei de ceilalți componenți ai soluției este de 100%.

Compoziția și cantitatea fazelor în procesul de evaporare se pot determina cu ajutorul diagramelor temperatură-compoziție, indiferent de modul de realizare industrială a procesului evaporarea simplă la presiunea atmosferică sau sub vid și evaporarea cu efect multiplu. În ultimul caz trebuie să se construiască cîte o diagramă pentru fiecare corp de evaporare. Cu excepția evaporării simple sub presiune, celelalte forme de evaporare cer cunoașterea datelor pentru construcția izobarelor la alte presiuni decît cea atmosferică. În tabelele referitoare la soluțiile apoase ale sărurilor nevolatile se găsesc însă, obișnuit, numai datele pentru construcția izobarelor de $1{,}013 \cdot 10^5$ N/m². Din această cauză este necesar să se determine valorile pentru alte presiuni pe baza metodelor expuse anterior.

Reprezentarea și calculul echilibrului proceselor de separare a componenților unei soluții lichide, a cărei fază gazoasă este formată din aceeași componenți însă într-un alt raport, adică al proceselor de distilare, diferă după procedeul folosit. Reprezentarea și calculul cu ajutorul diagramelor $T - x$, a compoziției și cantităților de distilat și soluție reziduală obținute prin procesul de distilare la echilibru sau integrală, nu diferă de cele efectuate la evaporare. În distilarea simplă sau diferențială, așa după cum se știe, vaporii eliminîndu-se continuu, în contact

cu lichidul se găsesc vapori de altă compoziţie decît cea de echilibru, şi ca urmare, reprezentarea şi calculul cu ajutorul diagramei $T - x$ sînt deosebite. Se descompune procesul în părţi componente elementare şi întrucît, un astfel de proces nu diferă de cel de evaporare, poate fi reprezentat pe diagramă. Astfel, conform reprezentării procesului obţinerii unei cantităţi infinit mici de vapori dG de compoziţie y din cantitatea G de oleum de compoziţie x pe diagrama din figura I.3.8, se poate scrie:

$$\frac{dG}{G} = \frac{AC}{AB} = \frac{dx}{y - (x - dx)} \simeq \frac{dx}{y - x}$$

Mai departe, cu ajutorul aceleiaşi diagrame $T - x$, se construieşte curba A în coordonatele $1/y\text{-}x - x$ şi se integrează grafic.

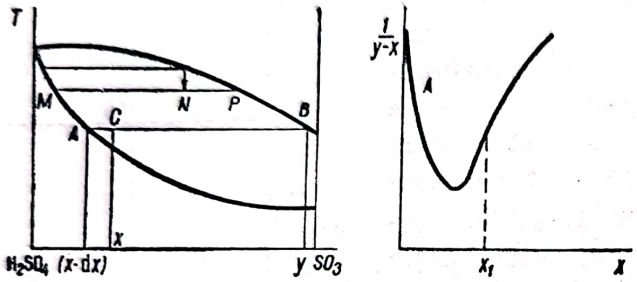


Fig. I.3.8 — Reprezentarea şi calculul echilibrului în procesul de distilare diferenţială.

Prin distilarea diferenţială a 100 kg oleum în intervalul 20% SO_3 (*lib.*) — 100% H_2SO_4 rezultă, pe baza determinării valorii integralei din ecuaţia,

$$ln \frac{100}{G_f} = \int_{0\%}^{20\%} \frac{dx}{y - x}$$

26 kg vapori, cu compoziţia 77% SO_3 (*lib*).

Cercetarea echilibrului în procesul de distilare diferenţială duce la concluzia că nu este posibilă separarea completă a componenţilor soluţiei iniţiale, ci numai o îmbogăţire a distilatului în componentul volatil. Aşa după cum se ştie, procesul de distilare diferenţială poate fi realizat continuu şi randamentul de separare îmbunătăţit, însă în detrimentul cantităţii de distilat şi prin mărirea consumului de energie, prin deflegmare şi menţinerea constantă a compoziţiei soluţiei din cazan. Prin aceasta vaporii formaţi sînt în echilibru cu soluţia şi procesul poate fi calculat ca şi distilarea la echilibru. Dacă în sistemul $H_2SO_4 - SO_3$ se menţine compoziţia soluţiei din cazan de 100% H_2SO_4, vaporii formaţi au compoziţia indicată de P' aşa cum rezultă din figura I.3.9.

În deflegmator aceşti vapori pot fi răciţi în intervalul de temperatură corespunzător punctelor P' şi P''. Raportul între cantitatea de reflux m_r şi cantitatea vaporilor menţionaţi m_v, dat pe diagramă prin NP/MP, poate varia corespunzător între zero şi unu. Dacă, pe baza considerentelor economice, vaporii se condensează parţial pînă cînd punctul figurativ al sistemului devine N, schema tehnologică a distilării oleumului de 20% — SO_3 (*lib*) pînă la 100% H_2SO_4 va cuprinde cel puţin două cazane. În primul se va realiza o distilare diferenţială obişnuită, iar în cel de al doilea o distilare cu deflegmare. Vaporii obţinuţi vor avea teoretic cel puţin 90% SO_3 (*lib.*) Pe baza aceloraşi principii se poate concepe schema instalaţiei pentru obţinerea trioxidului de sulf pur prin distilarea oleumului de 20% SO_3 (*lib.*) etc.

Retificarea, combinare de evaporări și condensări, poate fi reprezentată calitativ și cantitativ pe diagramele $I - x(y)$. In conformitate cu notaliile din figura I.3.10, prin răcirea vaporilor saturați uscați V pînă la temperatura T_f se obțin vaporii saturați umezi care, la echilibru, sînt formați din soluția A și vaporii saturați uscați D. Din cantitatea inițială de vapori m_v^i se formează la echilibru cantitatea de condensat m_c și cantitatea de vapori m_v^f. Pe baza conodei și a regulii pirghiei se poate scrie:

$$\frac{m_c}{m_v^i} = \frac{CD}{AD} = \frac{y - y_i}{y - x}.$$

În același timp, prin încălzirea soluției L pînă la temperatura T_f se obțin vaporii saturați umezi B care, la echilibru, sînt formați din aceeași soluție A și aceeași vapori D. Pentru procesul de evaporare este valabilă relația:

$$\frac{m_v}{m_L^i} = \frac{AB}{AD} = \frac{x_i - x}{y - x}.$$

Pe baza relațiilor rezultă:

$$\frac{m_L^i}{m_v^i} = \frac{y - y_i}{x_i - x} \cdot \frac{m_v}{m_c}.$$

Aceasta este ecuația bilanțului parțial al componentului volatil pe talerul teoretic. Raportul între cantitatea vaporilor condensați și formați pe taler se obține din bilanțul termic.

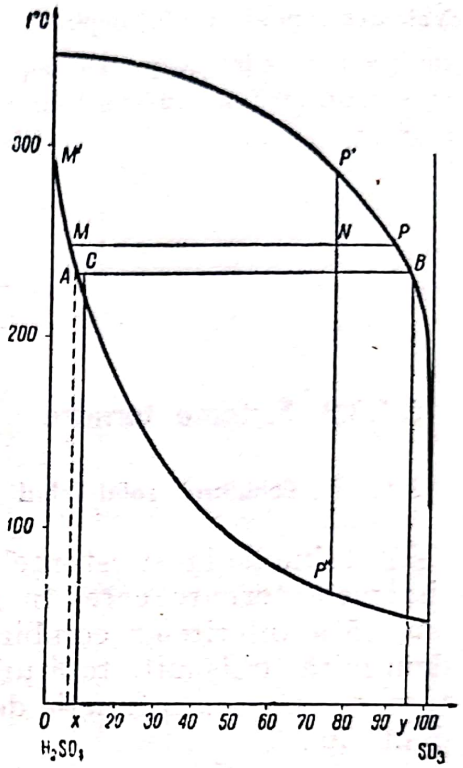


Fig. I.3.9 — Echilibrul lichid-vapori în sistemul SO_3—H_2SO_4

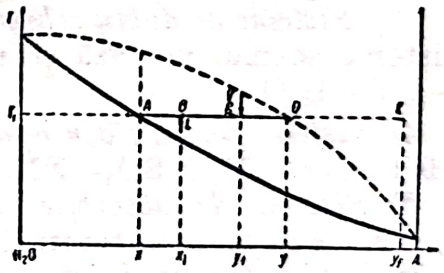


Fig. I.3.10 — Echilibrul lichid-vapori. Reprezentarea procesului de rectificare.

Randamentul de separare al componenților pe talerul teoretic are semnificația de randament teoretic. Creșterea eficienței talerului real, problemă de cinetică industrială, înseamnă perfecționarea acestuia în vederea apropierii de talerul teoretic — de randamentul teoretic al talerului; creșterea eficienței globale a aparatului industrial înseamnă apropierea de aparatul care posedă numărul necesar de talere teoretice pentru separarea componenților, de randamentul teoretic al procesului. Determinarea numărului teoretic de talere are, deci, semnificația stabilirii valorii randamentului teoretic al procesului.

Randamentul talerului teoretic poate fi exprimat prin relația:

$$\eta = \frac{m_L^i x_i - m_L^f x}{m_L^i x_i + m_v^i y_i} = \frac{x_i - x + \dfrac{m_v - m_c}{m_L^i} x}{x_i + \dfrac{m_v^i}{m_L^i} y_i}.$$

Valoarea randamentului depinde și de mărimile: cantitatea soluției intrată pe taler m_L^i cantitatea vaporilor intrați pe taler m_v^i, cantitatea de vapori rezultați pe taler din soluția introdusă m_v și cantitatea de condensat din vaporii introduși. Pentru cazurile în care $m_v = m_c$, ecuația se poate scrie:

$$\eta = \frac{x_i - x}{x_i + \frac{m_L^i}{m_v^i} \cdot y_i}.$$

3.4.3.3. Sisteme ternare

3.4.3.3.1. Echilibrul solid-lichid

În tehnologia substanțelor anorganice se întîlnesc echilibre de fază în sistemele ternare care, în majoritatea cazurilor, reprezintă fie o soluție apoasă a diferitelor combinații, fie o soluție lichidă a diferitelor săruri, denumită obișnuit topitură. A. B. Zdanovschi clasifică sistemele ternare apoase, în funcție de specificul determinării componenților independenți în:

1) *Sisteme formate din două săruri cu ion comun și apă.* Ele se notează: $AM - BM - H_2O$; $(A', B')\,(M)(H_2O)$ sau $M^{\bullet}//A', B'$.

2) *Sisteme formate dintr-o sare într-o soluție apoasă amoniacală:* AM și $NH_3 - H_2O$ sau $A'/M^{\bullet}$ în $NH_3 - H_2O$.

3) *Sisteme de dublu schimb de tipul* $HF + NaOH \rightleftarrows NaF + H_2O$. Aceste sisteme se mai notează și prin: $M^{\bullet}N^{\bullet}//A'(OH')$; $HF - NaOH$; $NaF - HF - H_2O$.

4) *Sisteme formate din apă, anhidride și oxizi.* Așa de exemplu sistemele: $HCl - CuO - H_2O$, $SO_3 - NH_3 - H_2O$, $CO_2 - CaO - H_2O$, $B_2O_3 - Na_2O - H_2O$.

5) *Sisteme de absorbție:* $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2NaHCO_3$. Sistemele ternare de săruri în topitură pot fi clasificate în sistemele formate din trei săruri cu ion comun și sisteme de dublu schimb.

În cele ce urmează, ținînd seama de marea importanță a soluțiilor apoase pentru tehnologia substanțelor anorganice, se tratează numai astfel de sisteme și, în special, sistemele formate din două săruri cu ion comun și apă. De asemenea, se consideră că faza solidă nu apare ca soluție solidă, ci numai sub forma componenților puri și anume: sare simplă anhidră sau hidratată, sau sare dublă anhidră și hidratată.

Diagrama temperatură-compoziție în cazul sistemului ternar, la $P = ct$, este reprezentată de modelul spațial cu trei dimensiuni $T - x_1 - x_2$. Într-o astfel de diagramă echilibrele $l - s$ posibile se reprezintă astfel: $l - s$ ca bivariant, $l - s_1 - s_2$ ca monovariant și $l - gheață - s_1 - s_2$ ca invariant, respectiv suprafețe, curbe și puncte. Pentru construcția modelului spațial se ridică perpendiculare din vîrfurile triunghiului compoziției și se obține o prismă triunghiulară în care se stabilesc, pe baza datelor experimentale,

Scanned with OKEN Scanner

punctele și curbele caracteristice. Modul de construcție al diagramei se poate deduce din figura I.3.11. Suprafața lichidului este aceea corespunzătoare temperaturilor de topire a gheții și celor două săruri, cît și temperaturilor de formare a eutecticelor binare și a eutecticului ternar: $T_{AM}-E_3-T_{BM}-E_2-T_{H_2O}-E_1-E$. Suprafața solidului este reprezentată de triunghiul corespunzător temperaturii de formare a eutecticului ternar T_E.

Diagrama spațială din figura I.3.11 reprezintă cazul cel mai simplu, al diagramelor binare cu eutectic ; celelalte tipuri de diagrame ternare spațiale, denumite și politermele sistemului ternar, se construiesc în mod analog. Politermele spațiale ale sistemului ternar se folosesc numai pentru construcția și clarificarea diagramelor plane corespunzătoare. Pentru calcule, se folosesc numai diagramele plane. Acestea din urmă pot fi proiecția ortogonală a politermei pe triunghiul compoziției, proiecția ortogonală și conică a politermei pe suprafețele laterale ale prismei și secțiunile izoterme ale politermei sau proiecțiile lor ortogonale pe triunghul compoziției.

În figura I.3.12 sînt reprezentate cele mai frecvente tipuri de proiecții ale politermelor spațiale pe triunghiul compoziției. Acesta din urmă este un triunghi dreptunghic cu catete egale. Tipurile de diagrame reprezentate în figură corespund : sistemelor cu eutectic simplu (*a*), cu formarea unei combinații anhidre $AmBn$ cu topire congruentă (*b*), formării combinației $AmBn$ și hidratului $BMnH_2O$ (*g*) ambele cu topire congruentă (*c*), formării combinației $AmBn$ și hidraților $BMnH_2O$ $AMnH_2O$ toate cu topire congruentă (*d*), formării sării duble hidratate ($AmBn \cdot x\ H_2O$) (*e*) și formării hidratului $AMnH_2O$ cu topire incongruentă. În aceeași figură, s-au reprezentat diagramele corespunzătoare sistemelor :

$$NaHCO_3 - NaCl - H_2O\ (g),$$
$$Na_2CO_3 - NaHCO_3 - H_2O\ (h)$$
$$Na_2SO_4 - NaCl - H_2O\ (i),$$
$$NH_4Cl - NaCl - H_2O\ (j) \text{ și}$$
$$CaCl_2 - NaCl - H_2O\ (k).$$

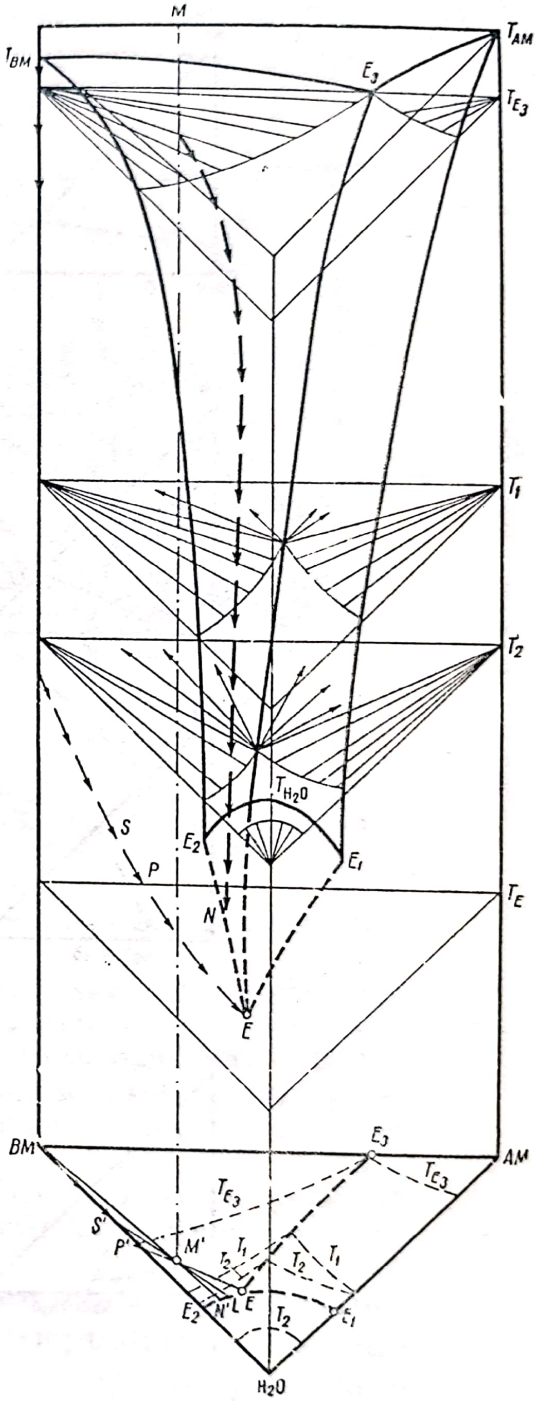


Fig. I.3.11 — Politerma unui sistem ternar.

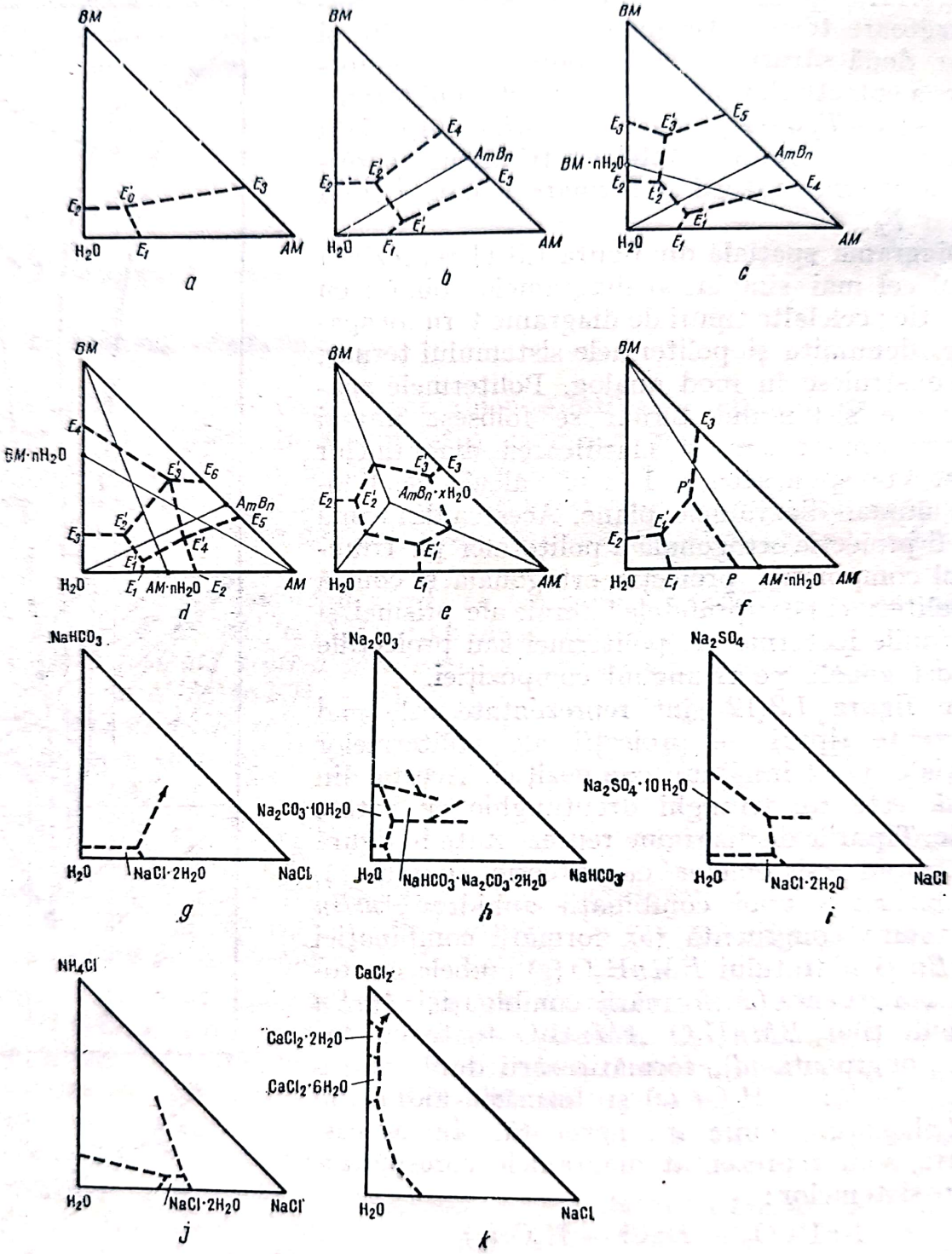


Fig. I.3.12 — Tipuri de proiecții spațiale ale politermei pe triunghiul compoziției.

Scanned with OKEN Scanner

În figura I.3.13, este reprezentată politerma spaţială şi în figura I.3.14, proiecţiile ortogonale ale politermei spaţiale a sistemului NaCl—KCl — H_2O pe feţele laterale ale prismei corespunzătoare catetelor H_2O—NaCl şi H_2O — KCl şi proiecţia ei conică pe faţa laterală corespunzătoare ipotenuzei. Diagramele plane obţinute se reunesc aşa încît se obţine diagrama din figura I.3.14 notată cu *a*.

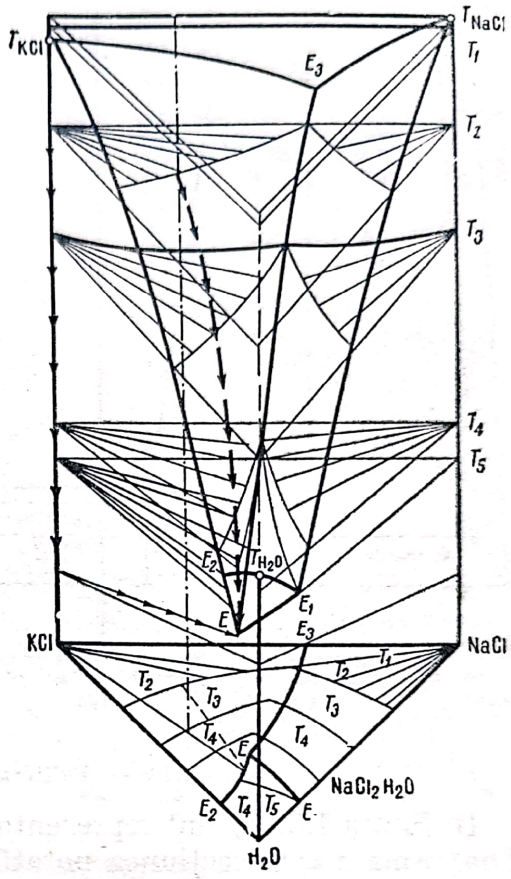


Fig. I.3.13 — Politerma sistemului KCl—NaCl—H_2O.

Punctele notate pe această diagramă reprezintă: soluţia saturată în echilibru cu sărurile solide NaCl şi NaCl $\cdot 2H_2O$ (*1*), soluţie saturată în echilibru cu gheaţa şi sărurile solide KCl şi NaCl $\cdot$ $2H_2O$ (*2*) soluţie saturată în echilibru cu gheaţă şi KCl (*3*), soluţie saturată în echilibru cu NaCl $\cdot$ $2H_2O$ (*4*) şi soluţie saturată în echilibru cu NaCl, NaCl $\cdot$ $2H_2O$ şi KCl (*5*).

Curbele reprezintă: soluţie saturată în echilibru cu gheaţă şi NaCl $\cdot 2H_2O$ (*2—4*), soluţie în echilibru cu KCl şi NaCl $\cdot$ $\cdot$ $2H_2O$ (*2 — 5*), soluţie în echilibru cu NaCl şi NaCl $\cdot$ $2H_2O$ (*1 — 5*), soluţie saturată în echilibru cu KCl şi NaCl (*5—8*), soluţie saturată în echilibru cu KCl şi gheaţă (*2 — 3*), soluţie saturată în echilibru cu KCl (*3 — 7*) cu NaCl (*1 — 9*). Diferitele domenii ale diagramei sînt indicate direct pe aceasta.

O altă politermă plană a sistemului ternar se obţine sub forma proiecţiilor ortogonale ale secţiunilor izoterme ale politermei spaţiale pe triunghiul compoziţiei. Politerma plană pe triunghiul compoziţiei în sistemul NaCl—KCl— — H_2O este reprezentată în figura I.3.14 *b*. Aşa cum se constată din figură, cu ajutorul datelor citite pe diagrama *a*, se poate construi orice izotermă în diagrama *b*.

În figura I.3.14 *b*, pe triunghiul compoziţiei sînt construite: proiecţia politermei (linii punctate groase) şi proiecţia diferitelor secţiunii izoterme (linii pline subţiri).

Pentru calculele de echilibru în sistemele apoase ternare au importanţă deosebită secţiunile izoterme în intervalul de temperatură cuprins între T_{E_3} şi T_{E_2} (T_{E_1}). Curba de echilibru E_3E care reprezintă echilibrul între soluţia saturată şi cele două săruri solide, tăiată de către secţiunile izoterme în intervalul de temperatură menţionat, se numeşte curba eutonică, iar punctele corespunzătoare din secţiunile izoterme — puncte eutonice.

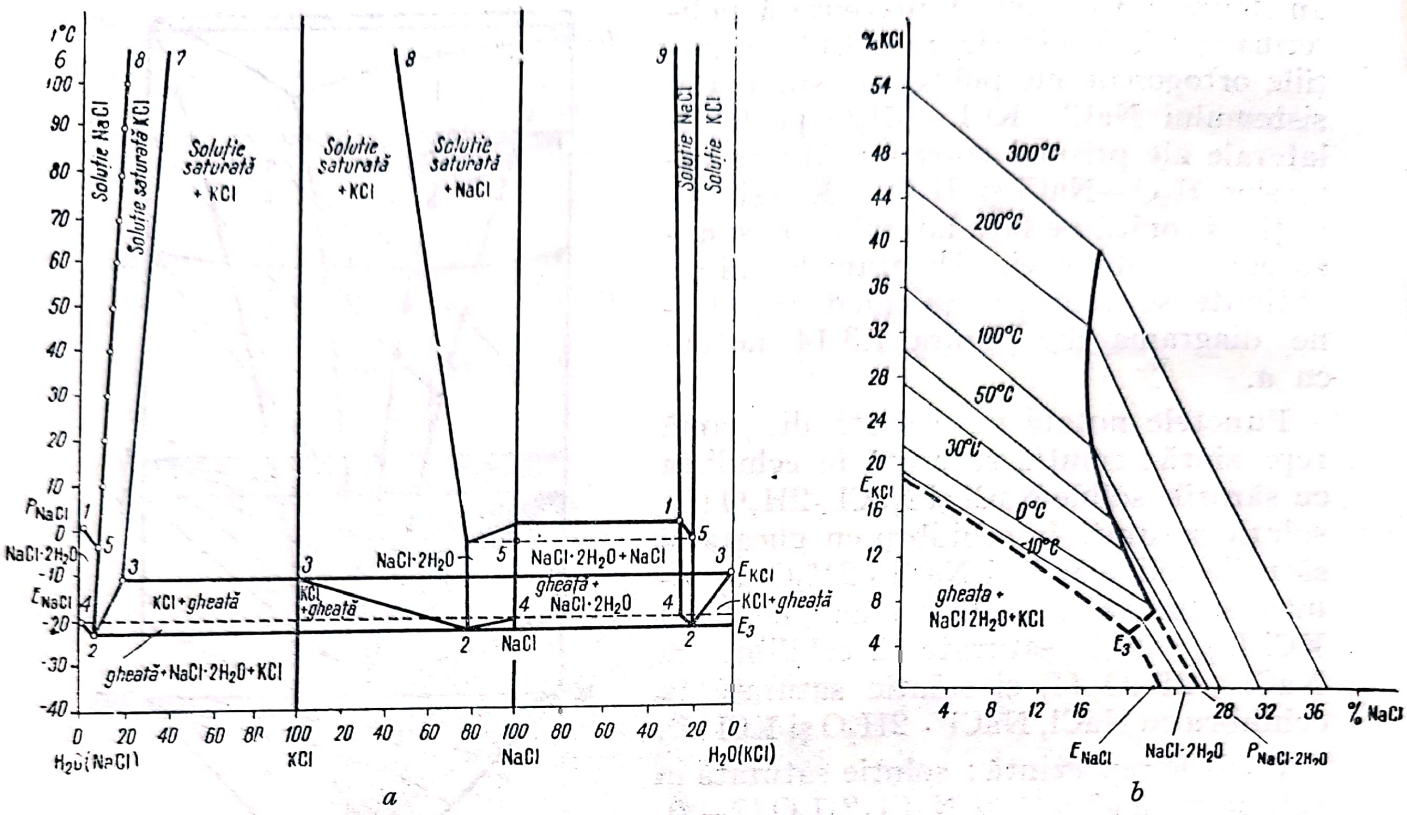


Fig. I.3.14 — Politerma plană a sistemului K : Na·//Cl·

În figura I.3.15, sînt reprezentate principalele tipuri de secţiuni izoterme. Diagrama *a* este secţiunea notată cu T_1 în figura I.3.11. Această diagramă, ca şi oricare altă diagramă de acest fel, se poate construi direct cu ajutorul datelor experimentale. Compoziţia se notează pe diagramele compoziţiei sistemelor binare $H_2O—AM$ şi $H_2O—BM$ în procente de greutate. Coordonatele oricărui punct din interiorul triunghiului dreptunghic sînt date ca şi pe diagrama denumită unghiul apei. Pentru construcţia diagramei se fixează punctele figurative ale soluţiilor saturate în sarea AM (*1*) în sarea BM (*2*), cîteva puncte figurative ale soluţiei de AM şi BM în echilibru cu sarea solidă AM (*3, 4*) în echilibru cu sarea solidă BM (*5, 6*) şi punctul eutonic (E). Se unesc punctele menţionate şi se obţin curbele de echilibru *1, 3, 4 E* şi *2, 5, 6 E*. Dacă se uneşte eutonicul şi cu punctele figurative ale sărurilor pure AM şi BM se obţin şi domeniile specifice diagramei. Punctele figurative corespunzătoare domeniilor respective reprezintă: soluţia nesaturată (l), soluţia de AM şi BM în echilibru cu sarea solidă AM ($l + AM$), soluţie de AM şi BM în echilibru cu sarea solidă BM ($l + BM$) şi soluţie de AM şi BM în echilibru simultan cu sărurile solide AM şi BM. Aşa de exemplu, punctul figurativ M reprezintă sistemul format din soluţia eutonică, al cărei punct figurativ coincide cu vîrful conodei, în echilibru cu faza solidă de compoziţia corespunzătoare punctului S, punctul de plecare al conodei.

Celelalte tipuri de diagrame din figura I.3.15 reprezintă secţiuni izoterme ale politermelor spaţiale corespunzătoare următoarelor sisteme ternare apoase: cu formarea hidratului $AM \cdot n\ H_2O$ stabil la temperatura dată la

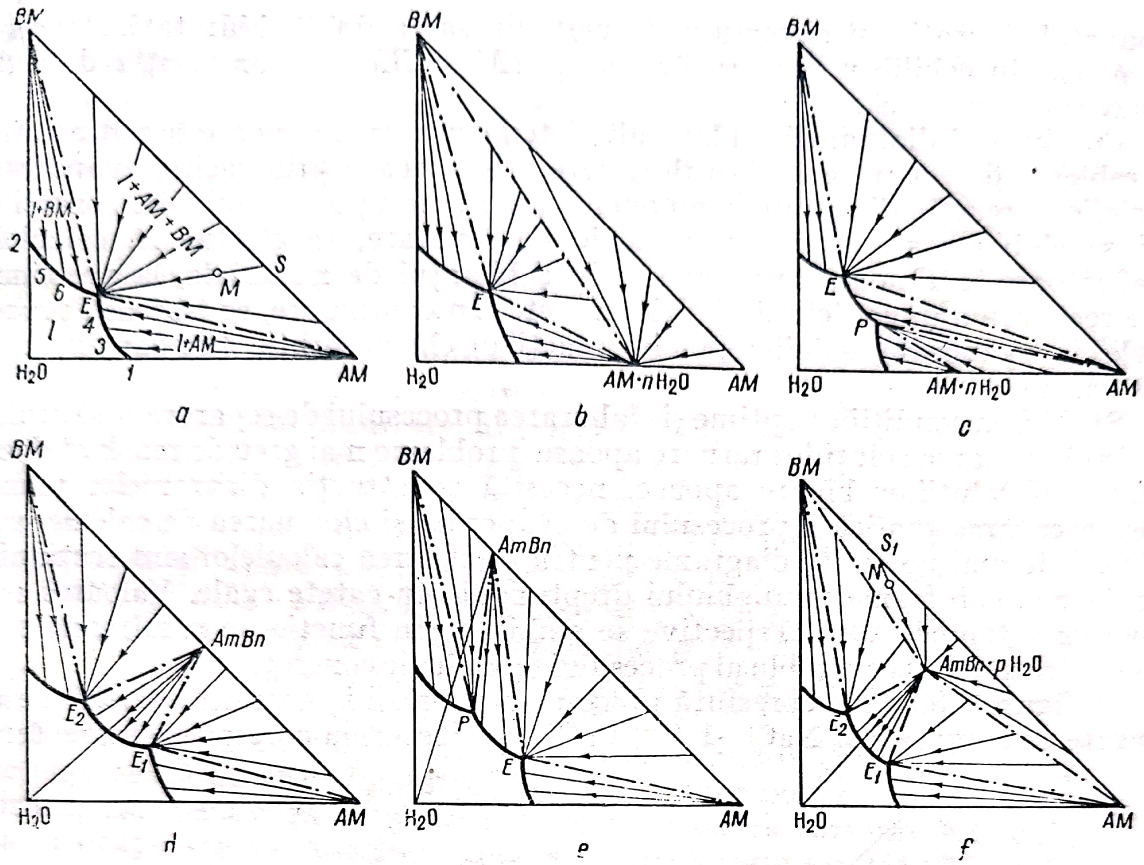


Fig. I.3.15 — Tipurile principale ale secțiunilor izoterme în sistemele ternare.

orice concentrație, respectiv cu dizolvare congruentă (*b*) ; cu formarea hidratului $AM \cdot n\,H_2O$, care la temperatura dată se deshidratează în momentul atingerii concentrației corespunzătoare punctului *P*, denumit punct de transformare, respectiv cu dizolvare incongruentă (*c*) ; cu formarea sării duble stabile *AmBn*, respectiv cu dizolvarea congruentă (*d*) ; cu formarea sării duble instabile *AmBn*, respectiv cu dizolvare incongruentă (*e*) ; cu formarea sării duble hidratate *AmBn*. *p* H_2O stabile, respectiv cu dizolvare congruentă (*f*). Pe curbele de echilibru punctele eutonice sînt notate cu *E* și cele de transformare cu *P*. Natura acestor puncte se poate stabili cu ajutorul regulei denumită „regula triunghiului". Această regulă constă în stabilirea poziției punctului de pe curba de echilibru, față de triunghiul care unește punctul figurativ al apei și al sărurilor care se separă în punctul respectiv. Dacă punctul considerat se găsește în interiorul triunghiului el este eutonic, iar dacă se găsește în afară este punct de transformare. Aplicarea acestei reguli la diagramele *a*, *b*, *d*, *e* și *f* este evidentă ; în cazul diagramei *c*, trebuie să se țină seama că triunghiul respectiv se reduce la dreapta H_2O—AM $\cdot\, nH_2O$ — *AM*. Pe fiecare diagramă sînt delimitate domeniile de cristalizare, a căror natură este clarificată cu ajutorul conodelor. Așa de exemplu, punctul *N* de pe diagrama *f* se găsește pe conoda care unește punctul S_1 și punctul figurativ al sării duble hidratate și, ca urmare, reprezintă

punctul figurativ al sistemului format din sarea dublă hidratată $AmBn \cdot p\,H_2O$ în echilibru cu sărurile solide AM și BM de compoziția dată de punctul figurativ S_1.

Cu ajutorul diagramelor plane ale sistemelor ternare apoase se pot rezolva probleme de separare a sărurilor, care cristalizează prin răcire, evaporare, salefiere, reacția dintre un component gazos și soluție ; se stabilesc condițiile și se elaborează procesul tehnologic de separare, se efectuează calculele referitoare la randamentul separării, la bilanțul de materiale, la probleme de realizare a unui ciclu de fabricație etc. În continuare, se tratează procesele de evaporare, salefiere, răcire, reacții de chemosorbție și se dau exemple de calcul.

Stabilirea condițiilor optime și elaborarea procesului de separare a sărurilor prin evaporarea soluțiilor ternare apoase, probleme mai greu de rezolvat decît în cazul soluțiilor binare apoase, necesită construcția diagramelor plane, reprezentarea grafică a procesului de evaporare și efectuarea de calcule grafice. Cele mai potrivite diagrame pentru efectuarea calculelor sînt secțiunile izoterme, sub forma triunghiului dreptunghic cu catete egale. Valoarea numerică a temperaturii respective se stabilește în funcție de rezultatele cercetării întregului ansamblu al procesului tehnologic concret.

În figura I.3.16 se reprezintă procesul evaporării izoterme a soluției nesaturate ce conține 5 % NaCl și 8 % $CaCl_2$, pe izoterma corespunzătoare tem-

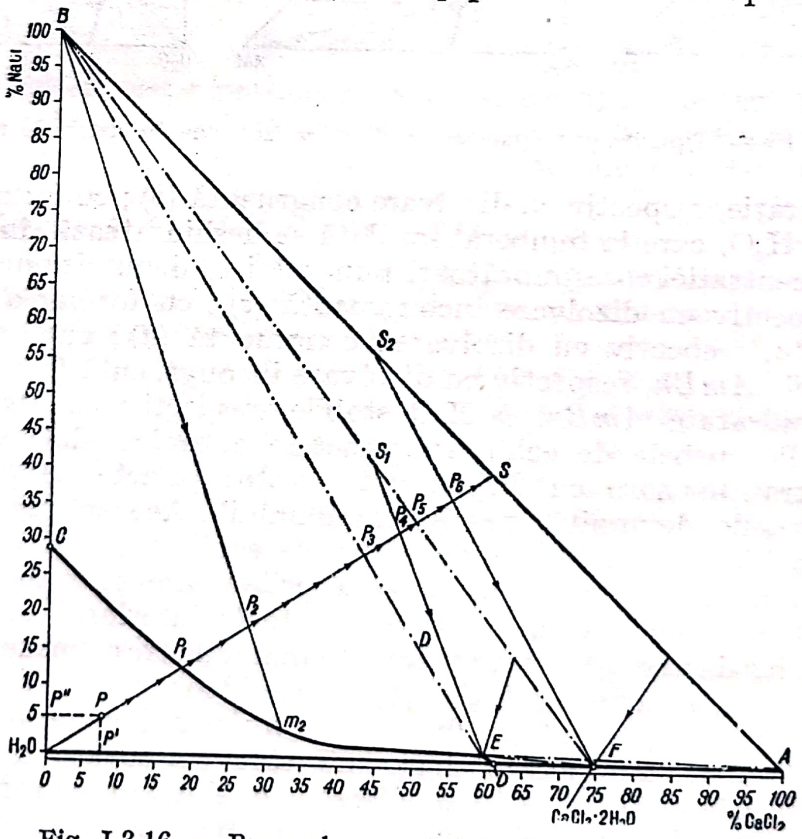


Fig. I.3.16 — Procesul evaporării izoterme în sistemul $NaCl-CaCl_2-H_2O$ la 373 °K

peraturii de 100°C. Prin evaporarea soluției nesaturate, reprezentată prin punctul figurativ P, concentrația ei crește și deoarece raportul PP''/PP' rămîne constant, punctul figurativ al sistemului se deplasează continuu pe dreapta OPS denumită „dreapta de evaporare". Această dreaptă intersectează curba de echilibru în punctul P_1, ceea ce înseamnă că soluția considerată se saturează în raport cu clorura de sodiu. Aceasta se separă, respectiv punctul figurativ al fazei solide rămîne în B, atît timp cît punctul figurativ al sistemului se deplasează de la P_1 la P_3 și, corespunzător, cel al soluției de la P_1 la E. În momentul cînd punctul figurativ al sistemului depășește P_3 din soluție și anume din soluția eutonică se separă ambele săruri: NaCl și $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. La deplasarea punctului figurativ al sistemului de la P_3 la P_5, punctul figurativ al soluției rămîne în E, iar cel al fazei solide se deplasează din B în P_5 pe dreapta care unește B cu punctul figurativ al hidratului F. În P_5 sistemul este format numai din faze solide și anume este un amestec mecanic de NaCl și $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. De la P_5 la S are loc deshidratarea și apare $CaCl_2$. Sistemul se împarte în complexele NaCl + + $CaCl_2$ și $CaCl_2 \cdot 2H_2O$. Punctul figurativ al hidratului rămîne firește în F, iar al celuilalt complex se deplasează din B în S pe ipotenuză. În S toată apa este îndepărtată și sistemul este amestecul mecanic de NaCl și $CaCl_2$ în același raport ca în soluția inițială.

Unele elemente ale diagramei au căpătat denumiri speciale. Curba pe care se deplasează punctul figurativ al soluției, din momentul începutului cristalizării, este denumită drum de cristalizare. Conodele care intersectează dreapta de evaporare se denumesc drepte de cristalizare sau raze de cristalizare.

Cantitatea de apă evaporată se calculează de cele mai multe ori cu ajutorul dreptei de evaporare și a regulei pîrghiei, considerîndu-se de fiecare dată că sistemul inițial P este alcătuit din două complexe, unul din ele fiind firește totdeauna apa iar celălalt orice sistem al cărui punct figurativ este situat între P și S inclusiv. Astfel, cantitatea de apă evaporată m_{H_2O} din 1 000 kg soluție inițială, care conține 80 kg $CaCl_2$, 50 kg NaCl și 870 kg apă, are următoarele valori: în momentul saturării cu clorură de sodiu

$$m^{I}_{H_2O} = \frac{PP_1}{OP_1} \cdot 1\,000 = \frac{19 - 8}{19} \cdot 1\,000 = 580 \text{ kg},$$

la terminarea separării clorurii de sodiu

$$m^{II}_{H_2O} = \frac{PP_3}{OP_3} \cdot 1\,000 = \frac{44 - 8}{44} \cdot 1000 = 820 \text{ kg},$$

în momentul dispariției fazei lichide

$$m^{III}_{H_2O} = \frac{PP_5}{OP_5} \cdot 1\,000 = \frac{51 - 8}{51} \cdot 1000 = 843 \text{ kg},$$

la sfîrșitul deshidratării

$$m^{IV}_{H_2O} = \frac{PS}{OS} \cdot 1\,000 = \frac{61 - 8}{61} \cdot 1000 = 870 \text{ kg}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Cantităţile de soluţie şi săruri solide, de hidrat şi săruri anhidre, se calculează cu ajutorul dreptelor de cristalizare. Cantitatea maximă de clorură de sodiu care poate fi separată sub formă pură din soluţia iniţială considerată este de:

$$m_{NaCl} = \frac{P_3E}{BE}(1\,000 - 820) = \frac{60{,}2 - 44}{60{,}2} \cdot 180 = 48{,}5 \text{ kg}.$$

Randamentul maxim de separare a clorurii de sodiu, este aşa dar, de 97%. Dacă se presupune că sarea solidă se poate separa complet de soluţie la 373°K şi că soluţia eutonică se evaporă în continuare pînă la obţinerea sărurilor anhidre, rezultă că acestea, în cantitate de 1 000 − 870 − −48,5 = 81,5 kg, conţin 1,5 kg NaCl. Aşa dar, clorura de calciu anhidră tehnică obţinută are ca impuritate 1,8% NaCl. Din cele de mai sus se deduce că randamentul de separare a clorurii de sodiu, respectiv calitatea produselor finale, depinde de compoziţia soluţiei iniţiale, de momentul şi temperatura la care are loc separarea şi de aparatul în care se realizează separarea.

Calculele se pot efectua şi cu ajutorul celorlalte metode. Aşa de exemplu, dacă se exprimă compoziţia soluţiei iniţiale şi eutonice în kilograme la 1 000 kg apă, calculele referitoare la separarea completă a clorurii de sodiu se pot efectua după ecuaţiile:

$$92 \text{ kg } CaCl_2 + 57 \text{ kg NaCl} + 1\,000 \text{ kg } H_2O = x\text{kg apă} + y \text{ kg NaCl} + n(1\,550 \text{ kg } CaCl_2 + 28 \text{ kg NaCl} + 1\,000 \text{ kg } H_2O).$$

$92 = 1\,550\ n$(după $CaCl_2$); $57 = y + 28\ n$ (după NaCl) şi $1\,000 = x + 1\,000\ n$ (după H_2O).

Se obţine:

$$x = 940 \text{ kg}; \quad y = 55 \text{ kg}; \quad n = 0{,}059.$$

Aceasta înseamnă că din 1 149 kg soluţie iniţială se evaporă 940 kg apă, se separă 55 kg clorură de sodiu şi mai rămîn 153 kg soluţie eutonică.

Separarea unei sări din soluţie prin salefiere este un proces, care se poate de asemenea reprezenta şi calcula cu ajutorul secţiunilor izoterme. Dacă, de exemplu, în soluţia saturată de clorură de sodiu C se introduce clorură de calciu solidă, atunci aceasta se dizolvă şi ca fază solidă se separă clorura de sodiu. Punctul figurativ al sistemului se deplasează pe raza de cristalizare a clorurii de calciu CA pînă la intersecţia acestei raze cu conoda BE, punctul figurativ al soluţiei se deplasează pe curba de echilibru pînă la E, iar cel al fazei solide rămîne în B. La atingerea compoziţiei soluţiei eutonice, clorura de calciu introdusă în sistem nu se mai dizolvă.

Cantitatea maximă de clorură de calciu care înlocuieşte clorura de sodiu din soluţie se calculează pe baza faptului că se cunoaşte compoziţia eutonicului, sau aplicînd regula pîrghiei pe raza de cristalizare, respectiv dizolvare a clorurii de calciu, CA. În ultimul caz, dacă se cansideră masa soluţiei iniţiale de 1 000 kg (C), pe diagramă se obţine:

$$m_{CaCl_2} = \frac{53}{100 - 53} \cdot 1\,000 = 1\,120 \text{ kg}.$$

Cantitatea maximă de clorură de sodiu care poate fi separată, se poate ușor calcula cu ajutorul razei de cristalizare a clorurii de sodiu BE:

$$m_{NaCl} = \frac{60 - 53}{53} m_{sol.\ eutonice}; \quad m_{sol.\ eutonice} = 1\,000 + 1\,120 - m_{NaCl}$$

$$m_{NaCl} = 250 \text{ kg}.$$

Pentru a se putea înțelege modul de reprezentare a procesului de răcire pe o diagramă plană este necesară urmărirea lui pe politerma spațială. Din figura I.3.11 se constată că în timpul cristalizării prin răcire, punctul figurativ al sistemului pe triunghiul compoziției rămîne neschimbat cel al soluției se deplasează pe raza de cristalizare a sării BM pînă în N' și de la N' la E pe curba E_2E, iar cel al fazei solide de la BM la P' și M'. Calculele se efectuează pe diagrama compoziției în care se reprezintă două izoterme și anume cele corespunzătoare temperaturii inițiale și finale.

Separarea uneia din săruri, din sistemul format din două săruri cu ion comun și apă, este posibilă numai în cazul cînd solubilitatea ei, în raport cu a celeilalte, crește mult cu temperatura. Așa dar, pentru stabilirea posibilității de folosire a cristalizării prin răcire pentru separarea sării AM din soluția $AM—BM—H_2O$ se urmărește, în primul rînd, valoarea raportului solubilității AM/BM la diferite temperaturi. Dacă se cercetează de exemplu, posibilitatea separării clorurii de amoniu din soluția $NaCl—NH_4Cl—H_2O$ se constată că raportul $NH_4Cl/NaCl$ în soluțiile eutonice la diferite temperaturi are valorile:

T(°K)	263	273	283	308	323	353	373
$NH_4Cl/NaCl$	0,44	0,51	0,68	1,16	2,30	2,57	3,40

Aceasta înseamnă că separarea clorurii de amoniu din sistemul considerat este posibilă.

În figura I.3.17, este reprezentat procesul de cristalizare prin răcire a clorurii de amoniu, din sistemul $NaCl—NH_4Cl—H_2O$, între 283 – 373°K. Drept soluție inițială se consideră soluția eutonică la 373°K, al cărei punct figurativ este E și care se găsește, în raport cu izoterma de 283°K, în domeniul de cristalizare a clorurii de amoniu BDN'. Prin răcirea acestei soluții, punctul figurativ al sistemului rămîne mereu în E, cel al fazei solide în B și se deplasează numai punctul figurativ al soluției de la E la F pe raza de cristalizare a clorurii de amoniu FEB. Punctul figurativ F este punctul final al cristalizării.

Dacă punctul figurativ al soluției inițiale se găsește pe curba EP', de exemplu punctul M, procesul de răcire al ei se reprezintă analog. Pentru a reprezenta procesele de răcire ale soluțiilor cu punctele figurative pe curba EP, trebuie să se construiască pe diagramă și linia eutonică DE. În cazul cînd punctul figurativ al soluției inițiale este R, el rămîne punct figurativ al sistemului în cursul răcirii, iar punctul figurativ al soluției se deplasează de la R, pe raza de cristalizare a clorurii de sodiu, pînă la întretăierea acesteia cu linia eutonică R_3, apoi pe linia eutonică

Scanned with OKEN Scanner

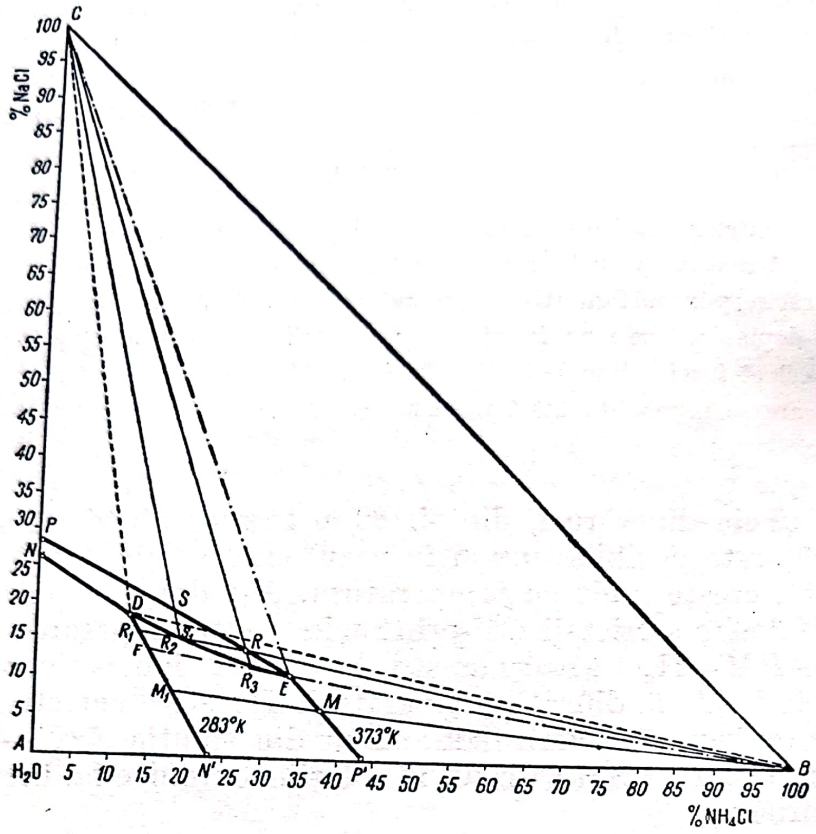


Fig. I.3.17 — Reprezentarea procesului de cristalizare prin răcire.

pînă în R_2 şi, pe raza de cristalizare a clorurii de amoniu, de la R_2 la R_1. Din soluţia iniţială se separă prin răcire, la început, clorura de sodiu pînă la temperatura corespunzătoare punctului R_3 de pe linia eutonică, după aceea se separă NH_4Cl şi se dizolvă NaCl. Dizolvarea clorurii de sodiu separate iniţial se termină în punctul R_2. În soluţia finală R_1, faza solidă este formată numai din NH_4Cl. Dacă punctul figurativ al soluţiei iniţiale este S, prin răcire se separă NaCl de la S la S_1 şi NH_4Cl de la S_1 la D. În soluţia finală D faza solidă este formată din ambele săruri.

Cantitatea de sare separată prin răcire se calculează uşor prin regula pîrghiei. Din 1 000 kg soluţie iniţială E se separă:

$$\frac{m_{NH_4Cl}}{m_{sol.\ finală}} = \frac{EF}{BE} = \frac{34 - 15}{100 - 34}$$

$$m_{sol.\ finală} = m_{sol.\ iniţială} - m_{NH_4Cl}\ ;\ m_{NH_4Cl} = 224\ \text{kg}.$$

Randamentul de separare 224/340 este de 66%. La răcirea soluţiei M acesta este de 64% şi a soluţiei R de 60%. În general, randamentul depinde de compoziţia soluţiei iniţiale, intervalul de temperatură şi aparatul în care se realizează separarea cristalelor.

Scanned with OKEN Scanner

3.4.3.3.2. Echilibrul lichid-vapori

Diagramele plane în sistemele ternare reprezintă proiecțiile secțiunilor izoterme pe triunghiul compoziției soluției și pe triunghiul compoziției vaporilor. În locul acestor două diagrame se poate folosi o singură diagramă și anume diagrama compoziției pe care sînt trasate secțiunile izoterme cu suprafața lichidului și cu suprafața vaporilor. Pe o astfel de diagramă sînt unite între ele punctele figurative ale soluțiilor care fierb la aceeași temperatură și punctele figurative ale vaporilor care devin saturați uscați la aceeași temperatură. Pentru a cunoaște compoziția vaporilor în echilibru cu soluția în momentul începerii fierberii se poate construi conoda respectivă pe izoterma sistemului. Se preferă însă alte construcții mai utile pentru calcul. Astfel, în figura I.3.18, alături de diagrama de fierbere (*a*), este reprezentată diagrama pe care sînt construite curbele care unesc punctele figurative ale soluțiilor în echilibru, în momentul începerii fierberii, cu vaporii de același conținut în acid azotic (*b*).

Diagrama de echilibru lichid-vapori în sistemul $NH_3—CO_2—H_2O$, reprezentată în figura I.3.19 *a*, este construită în alt mod. Aici, pe catete se notează procentele de masă ale componenților în faza gazoasă, *y* și *z*, iar în interiorul diagramei sînt trasate izotermele și izoconcentrațiile *x*, *u*, referitoare la soluție. Un alt mod de construcție al diagramei de echilibru este cel indicat în principiu în figura I.3.19 *b*. Se reprezintă triunghiul dreptunghic al compozițiilor fazelor de vapori $y - z$ și se trasează în interiorul lui o rețea de izoconcentrații $x = const.$ și $u = const.$ După aceea construim pe catetele triunghiului 2 patrate, care reprezintă diagramele componenților sistemului: NH_3 în coordonatele $y—x$ și CO_2 în coordonatele $z—u$

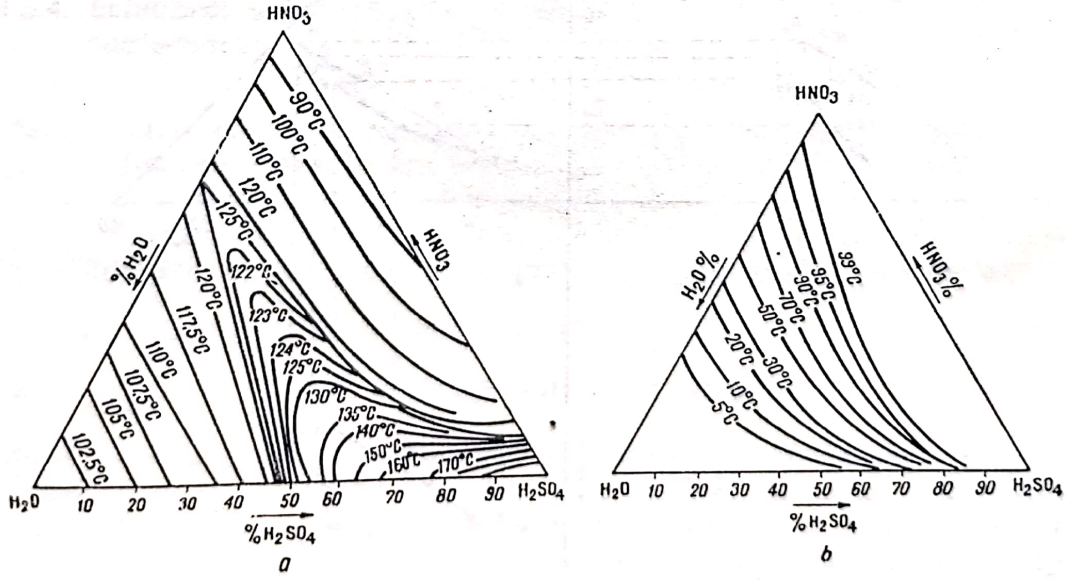


Fig. I.3.18 — Diagrama de echilibru lichid-vapori în sistemul $H_2SO_4—HNO_3—H_2O$.

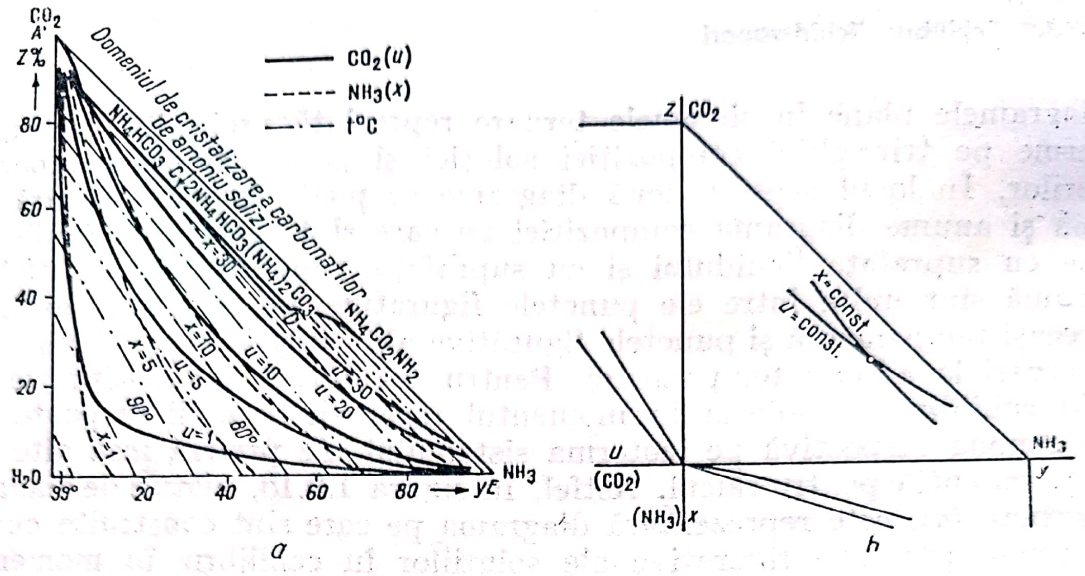


Fig. I.3.19 — Diagrama de echilibru lichid-vapori în sistemul $NH_3—CO_2—H_2O$.

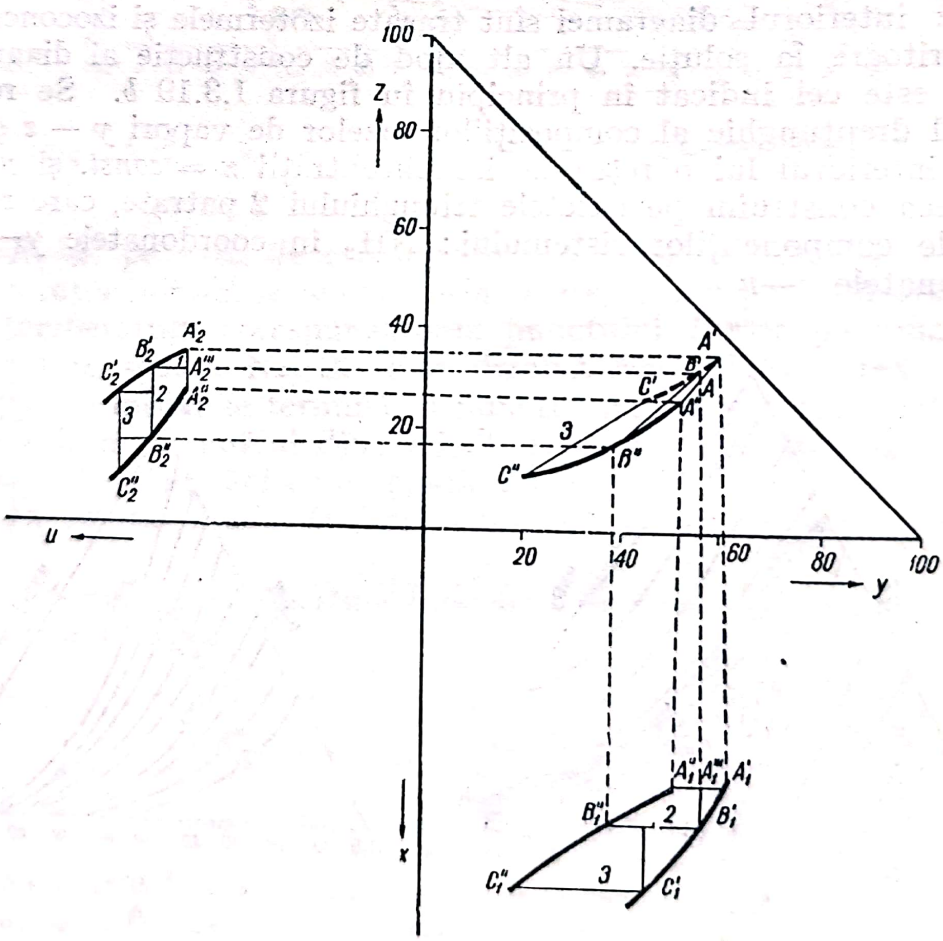


Fig. I.3.20 — Calculul de echilibru al proceselor de rectificare în sisteme ternare.

Procesul de evaporare la fierbere, al soluțiilor sărurilor nevolatile și în general al soluțiilor din care se separă fireşte numai apa, poate fi urmărit calitativ şi cantitativ pe diagrama temperaturilor de fierbere a soluțiilor ternare. Punctul figurativ al sistemului şi al soluției se deplasează pe raza de evaporare şi, ca urmare, se pot citi temperaturile de fierbere şi se poate determina cantitatea de apă evaporată. Echilibrul în procesul de rectificare se poate calcula cu ajutorul diagramei reprezentate în figura I.3.20. În primul rînd se fixează pe triunghiul compoziției fazei gazoase punctul figurativ al vaporilor la ieşirea din coloană $A(y,z)$. Cu ajutorul rețelei de izoterme şi izoconcentrații se construiesc în continuare punctele A_1', A_1'' şi A_2', A_2'', care reprezintă compoziția vaporilor şi soluției de pe talerul teoretic respectiv. Pe baza ecuațiilor

$$y_1 = y - \frac{m_L}{m_v}(x_i - x)$$

şi

$$Z_1 = z - \frac{m_L}{m_v}(Z_i - x)$$

se fixează punctele A_1''' şi A_2'''. Se stabileşte temperatura lor corespunzătoare şi se fixează punctele B_1' şi B_2'. Aceste puncte reprezintă compoziția vaporilor pe talerul următor. Se notează compoziția soluțiilor în echilibru cu aceşti vapori şi se continuă construcția în acelaşi mod. Final, se reprezintă, aşa cum se constată pe figură, curbele de echilibru şi talerele teoretice pe triunghiul compoziției.

3.4.3.4. Echilibrul solid-lichid în sistemele cuaternare

Sistemele cuaternare care interesează domeniul tehnologiei substanțelor anorganice sînt cele formate din topituri şi, cele formate din săruri dizolvate în apă. Sistemele apoase cele mai importante sînt cele formate din trei săruri cu ion comun şi apă, cît şi sistemele de dublu schimb. Ca şi sistemele ternare apoase, ele se exprimă în combinații sau în ioni:

$$AM - BM - CM - H_2O,\ M^{\bullet}//A', B', C', (A', B', C')(M^{\bullet})(H_2O) \text{ şi } AM + BN \rightleftarrows AN + BM,\ M^{\bullet}, N^{\bullet}//A', B', (M^{\bullet}, N^{\bullet})(A', B')(H_2O).$$

Diagramele temperatură-compoziție ale sistemelor cuaternare, respectiv politermele sistemelor pentru $P = ct$, sînt modele cu patru dimensiuni. Ele exprimă relațiile între temperatură şi compoziție a trei săruri. Proiecția unei astfel de politerme cu eutectice simple pe diagrama compoziției, care în forma generală este un tetraedru regulat, este reprezentată

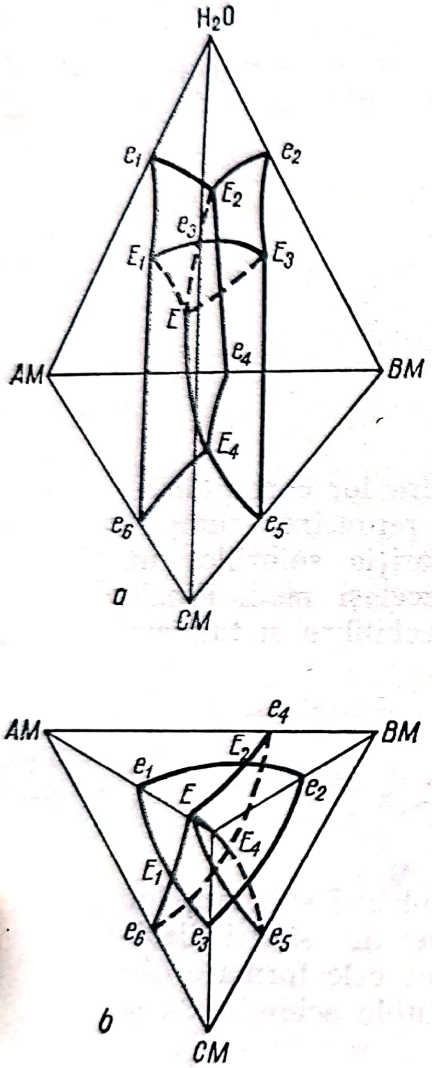


Fig. I.3.21 — Proiecţiile politermei sistemului cuaternar.

schematic în figura I.3.21 (*a*). Dacă această figură, la rîndul ei, se proiectează ortogonal pe triunghiul sărurilor anhidre se obţine proiecţia plană reprezentată în figura I.3.21 (*b*). Diagrame similare se obţin pentru sistemele cu hidraţi, săruri duble şi triple. În proiecţia spaţială pot fi reprezentate numai sistemele în echilibru : echilibrul trivariant bifazic $l—s_1$ printr-un volum, echilibrul bivariant trifazic $l—s_1—s_2$ printr-o suprafaţă, cel monovariant cu patru faze $l—s_1—s_2—s_3$ printr-o curbă şi cel invariant cu cinci faze $l—s_1—s_2—s_3—s_4$ printr-un punct. În proiecţia plană pot fi reprezentate numai o parte din echilibrele din sistem şi anume : echilibrul bivariant trifazic $l—s_1—s_2$, cel monovariant $l—s_1—s_2—s_3$ şi cel invariant $l—s_1—s_2—s_3—s_4$.

În vederea reprezentării proceselor şi efectuării calculelor trebuie să se obţină, ca şi în cazul sistemelor ternare, secţiuni izoterme sau politerme ale modelului care reprezintă starea sistemului cînd $P = ct.$ De această dată aceste secţiuni sînt reprezentate prin diagrame spaţiale şi nu plane. Pentru obţinerea diagramelor plane, singurele care pot fi folosite în calcule este necesar să se construiască proiecţiile ortogonale sau conice ale secţiunilor izoterme şi politerme. Pe diagrama spaţială care reprezintă o secţiune izotermă sau una politermă pot fi reprezentate, ţinînd seama că legea fazelor are forma $F + L = 4$, sistemele formate din 1,2,3 şi 4 faze, iar pe proiecţia corespunzătoare numai sistemele cu 2,3 şi 4 faze. Funcţie de natura secţiunii, se aleg ca faze fie numai sărurile solide fie soluţia lichidă şi trei săruri anhidre.

Pentru obţinerea secţiunilor izoterme se aleg, ca şi la sistemele ternare apoase, temperaturile care sînt mai mari decît cele corespunzătoare eutecticelor cu gheaţă şi mai mici decît cele corespunzătoare eutecticelor în echilibru cu „topitură". Ca urmare, în mod obişnuit, secţiunea izotermă ca şi proiecţia ei nu conţine eutectice, ci eutonice. Pe o astfel de diagramă punctul figurativ al unui sistem oarecare este complet determinat. În schimb, acesta rămîne nedeterminat pe diagrama plană care reprezintă proiecţia secţiunii izoterme şi, de aceea, pentru determinarea lui este necesară o construcţie ajutătoare. Proiecţia secţiunii izoterme este denumită, în funcţie de modul în care se efectuează proiecţia, ortogonală sau conică. Cele mai folosite forme ale proiecţiilor sînt : proiecţia ortogonală orizontală pe faţa care reprezintă amestecul să-

rurilor anhidre, proiecţia ortogonală pe o suprafaţă paralelă cu una din laturile tetraedrului şi proiecţia conică orizontală pe faţa care reprezintă amestecul sărurilor anhidre. Drept construcţie ajutătoare se foloseşte, de cele mai multe ori, proiecţia ortogonală verticală a secţiunii izoterme în cazul cînd diagrama de bază este proiecţia ortogonală orizontală a secţiunii izoterme şi proiecţia unei alte diagrame spaţiale denumită diagrama apei în cazul cînd diagrama de bază este proiecţia conică. Întrucît în efectuarea calculelor se foloseşte cu precădere proiecţia conică ca diagramă de bază, în cele ce urmează nu se mai tratează cazul cînd această diagramă este proiecţia ortogonală orizontală a secţiunii izoterme.

Secţiunea politermă este, ca şi cea izotermă, o diagramă spaţială şi trebuie, la rîndul ei, proiectată pentru a se ajunge la diagrama plană. Diagrama spaţială exprimă relaţia între temperatură şi compoziţia a două săruri din sistem, iar cea plană relaţia dintre temperatură şi compoziţia uneia din săruri. Compoziţia se poate referi la masa sărurilor anhidre din sistem sau la soluţie şi, în funcţie de aceasta, se deosebesc două metode pentru construcţia secţiunilor politerme şi a proiecţiilor lor. Pe baza lor se obţin secţiunile politerme şi proiecţiile lor cu şi fără apă. Numărul de diagrame necesare pentru determinarea punctului figurativ al unui sistem oarecare este funcţie de natura sistemului şi forma politermei.

Diagramele care reprezintă secţiunile izoterme, politerme şi proiecţiile lor, cît şi calculele pe acestea din urmă, prezintă deosebiri în sistemele cuaternare menţionate şi anume în sistemele formate din trei săruri cu ion comun şi apă cît, şi în sistemele de dublu schimb.

În figura I.3.22, este reprezentată secţiunea izotermă a sistemului *AM*-*BM*—*CM*—H_2O şi proiecţia conică a acesteia în sisteme în care se formează numai eutonice simple. Tipurile principale de proiecţii conice, sub forma triunghiului dreptunghic, ale diferitelor secţiuni izoterme sînt reprezentate în figura I.3.23; proiecţia conică a secţiunii izoterme reprezentată în figura I.3.23*a*, a secţiunii izoterme corespunzătoare sistemului cu hidrat *b*, cu sare dublă congruentă *c*, cu sare dublă incongruentă *d*.

Poziţia conodelor indică domeniile de cristalizare. Pe diagramele plane se notează compoziţia referitoare la masa sărurilor anhidre în g sare/100 g săruri şi se stabilesc punctele figurative ca şi în cazul sistemelor ternare.

Diagrama apei, o variantă a secţiunii izoterme menţionate, este reprezentată în figura I.3.24. Pentru construcţia acestei diagrame (*a*), se ridică perpendiculare din punctele figurative caracteristice de pe proiecţia secţiunii izoterme, se notează pe acestea conţinutul respectiv de apă în g apă/100 g săruri şi se unesc punctele figurative ale soluţiilor saturate într-o singură sare, cu eutonicele ternare şi eutonicul cuaternar. Diagra-

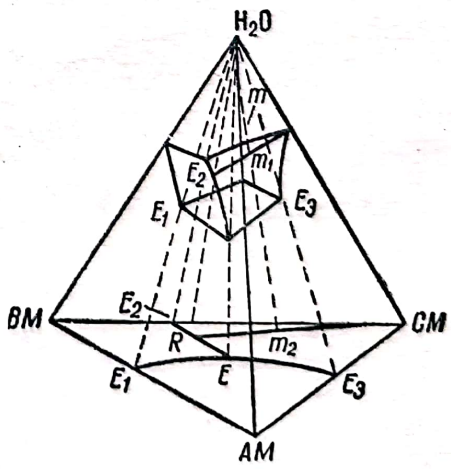


Fig. I.3.22 — Secţiunea izotermă a sistemului format din trei săruri cu ion comun şi apă.

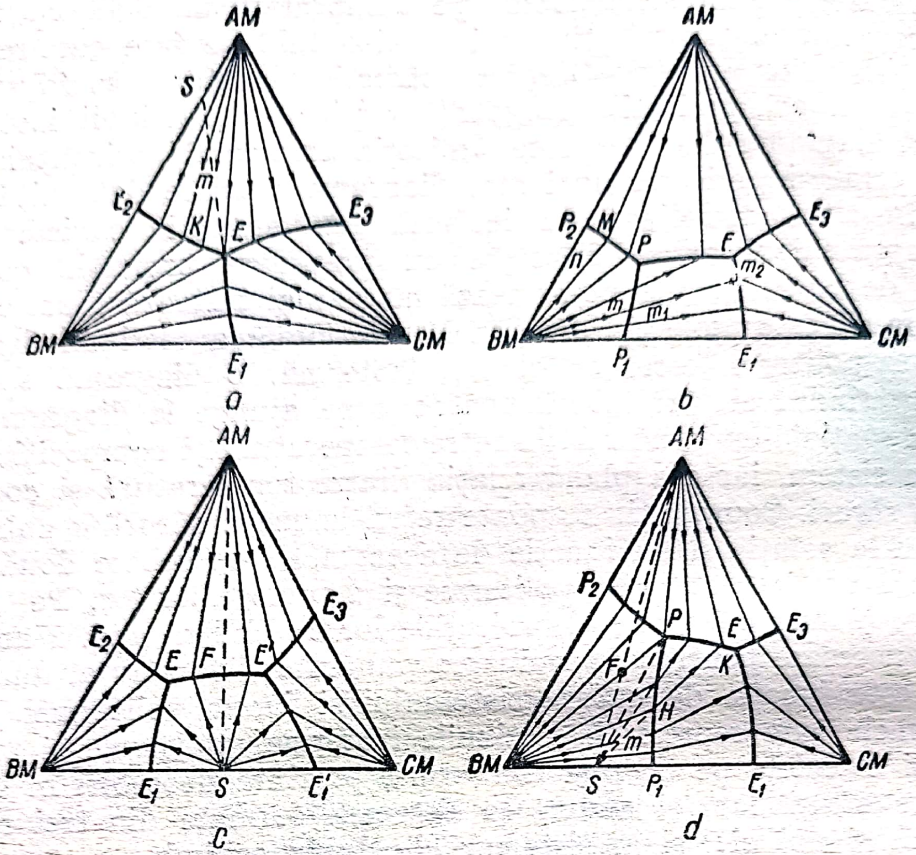


Fig. I.3.23 — Tipurile principale ale proiecțiilor conice ale secțiunilor izoterme în sistemul $AM-BM-CM-H_2O$.

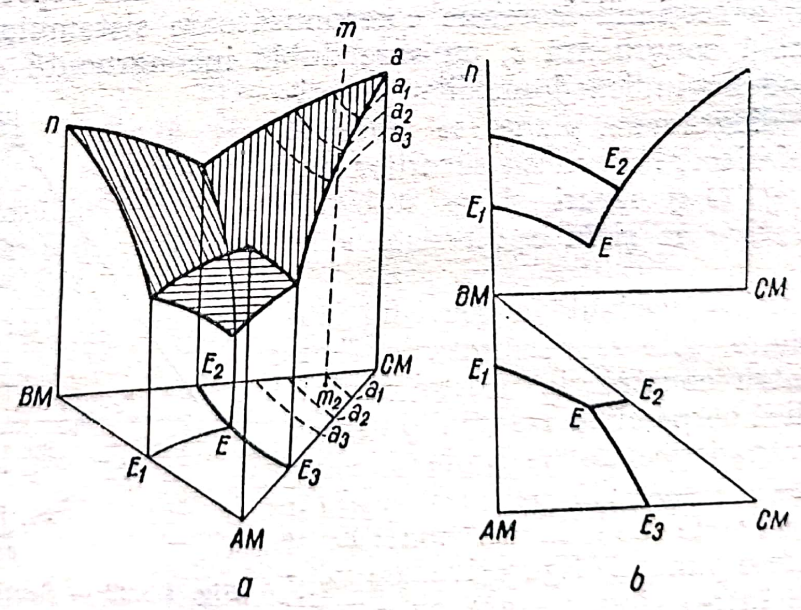


Fig. I.3.24 — Diagrama apei în sistemul $AM-BM-CM-H_2O$.

mele plane necesare pentru calcul se obțin fie prin proiecția ortogonală a figurii spațiale pe unul din planele verticale (*b*), fie prin construcția secțiunilor cu același conținut în apă și proiecția ortogonală a acestora pe triunghiul sărurilor anhidre. Curbele proiectate sînt denumite izohidre și sînt notate prin cantitatea de apă corespunzătoare secțiunii. Cu ajutorul proiecției de bază și a celei ajutătoare orice sistem, la P, $T = ct$, este complet determinat: pe triunghiul sărurilor se găsește cantitatea acestora și cu ajutorul proiecției diagramei apei sau izohidrelor, cantitatea de apă corespunzătoare masei date de săruri. Prin raportarea cantităților la 100 g soluție se obține compoziția sistemului în procente de masă.

La variația și a temperaturii, numărul proiecțiilor secțiunii politerme a sistemului $AM—BM—CM—H_2O$ este minimum trei. În cazul folosirii proiecțiilor „cu apă", cele trei diagrame se construiesc în coordonatele $T—AM$, T-BM și T-CM. Pe ordonată se notează temperatura, iar pe abscisă compoziția sării din sistem în procente de masă față de sistemul întreg (g sare/100 g soluție). În celălalt caz, al folosirii proiecțiilor „fără apă", cele trei diagrame sînt: $T—AM$, $T—BM$ și $T—H_2O$. De această dată pe abscisă se notează compoziția sub forma g sare/100 g săruri anhidre, respectiv g apă/100 g săruri anhidre. Pentru necesitățile calculului se pot folosi ambele tipuri de proiecție însă, ținînd seama că în îndrumătoare compoziția este dată obișnuit în procente de masă este mai practic să se facă apel la proiecțiile cu apă. Pe o astfel de proiecție, legea fazelor avînd forma $F + L = 5$, se pot reprezenta numai sistemele trifazice bivariante ca suprafețe, sisteme tetrafazice monovariante sub formă de curbe și sistemele cu cinci faze invariante ca puncte. Dacă într-un anumit domeniu se poate micșora numărul componentelor independente, atunci reprezentarea sistemelor se poate modifica. Așa de exemplu, pe diagramă se pot reprezenta prin curbe sisteme trifazice sau chiar bifazice.

Pentru construcția proiecțiilor se notează, în primul rînd, punctele figurative ale sistemelor trifazice monovariante și se unesc pentru a se obține curbele caracteristice ale diagramei. Prin cercetarea unui anumit sistem se trasează, în al doilea rînd, eventualele curbe auxiliare care reprezintă echilibre în sisteme trifazice sau bifazice. Pentru exemplificare, se reprezintă în figura I.3.25 cele trei diagrame cu apă ale sistemului $NaCl — NaHCO_3 — —Na_2SO_4—H_2O$. Curbele principale reprezintă echilibre între fazele soluție — $— Na_2SO_4—Na_2SO_4 . 10H_2O—NaHCO_3$, soluție — $Na_2SO_4—NaCl—NaHCO_3$, soluție—$NaCl—NaHCO_3—Na_2SO_4 . 10H_2O$, iar cele auxiliare între fazele soluție — $NaCl — NaHCO_3$, soluție — $Na_2SO_4 — NaHCO_3$, soluție — $Na_2SO_4 . 10H_2O — NaHCO_3$ și soluție — $NaHCO_3$. Curbele auxiliare limitează domeniile caracteristice ale diagramei.

Construcția proiecțiilor fără apă este analoagă. Trebuie subliniat că proiecții anhidre ale politermei se pot obține și pe triunghiul compoziției sărurilor anhidre. Ele reprezintă proiecția ortogonală pe acest triunghi a unei figuri spațiale reprezentînd politerma sistemului de săruri anhidre și se obține prin așezarea corespunzătoare a proiecțiilor conice ale secțiunilor izoterme la temperaturi diferite.

Scanned with OKEN Scanner

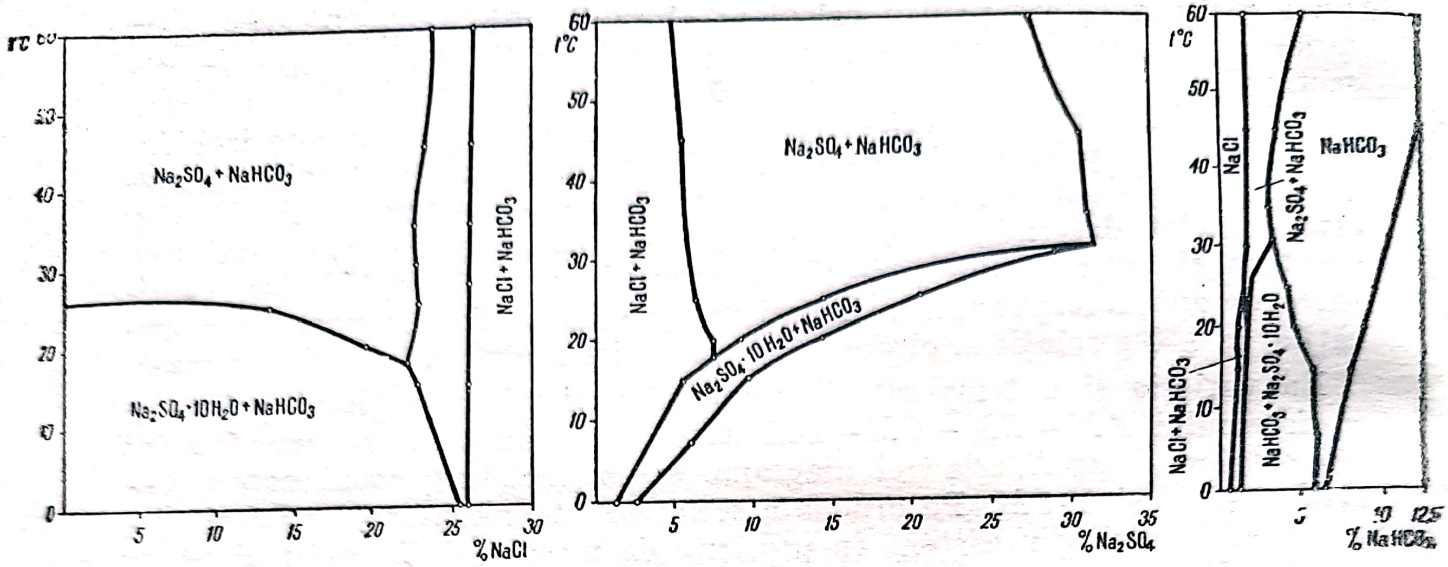


Fig. I.3.25 — Proiecţiile secţiunii politerme a sistemului $NaCl—NaHCO_3—Na_2SO_4—H_2O$.

Cu ajutorul diagramelor plane menţionate, se pot reprezenta şi calcula procesele de cristalizare prin evaporare, răcire, salefiere şi absorbţie urmată de o reacţie chimică, în sistemele formate din trei săruri cu ion comun şi apă.

Procesul de evaporare izotermă este reprezentat în figura I.3.22 pe secţiunea izotermă şi proiecţia ei, iar în figura I.3.24 pe diagrama spaţială a apei şi proiecţia ei verticală. Din aceste figuri se constată că pe proiecţia conică a secţiunii izoterme punctul figurativ al masei de săruri din întreg sistemul rămîne neschimbat în timpul evaporării, cel al masei de săruri din soluţie rămîne în acelaşi punct atîta vreme cît soluţia este nesaturată şi apoi se deplasează pe raza de cristalizare a uneia din săruri pînă la întîlnirea acesteia cu linia eutonică şi apoi pe aceasta pînă la eutonicul cuaternar, iar al fazei solide separate rămîne în vîrful triunghiului atîta vreme cît se separă o singură sare, se deplasează pe o latură la separarea concomitentă a două săruri şi trece de pe latură către punctul figurativ al masei de săruri a întregului sistem, la separarea concomitentă a trei săruri. Pe proiecţia verticală a apei, punctul figurativ al apei din întreg sistemul scade în mod continuu. Ţinînd seama de modul de reprezentare al procesului de evaporare în sistemele eutectice simple, se poate uşor urmări desfăşurarea procesului şi în sistemele cu hidraţi, săruri duble sau triple; este necesar să se ţină seama că sfîrşitul cristalizării în sistemele cu dizolvare incongruentă nu este în punctul de transformare, ci în eutonicul corespunzător.

Calculul echilibrului procesului de evaporare izotermă se efectuează pe diagrama ce conţine atît proiecţia conică a secţiunii izoterme, cît şi proiecţia diagramei spaţiale a apei. În figura I.3.26 este reprezentată o astfel de diagramă pentru sistemul $NaCl—Na_2SO_4—NaOH—H_2O$ la temperatura de 323°K şi la presiunile corespunzătoare ale vaporilor de apă deasupra

sistemului considerat constant. Pe diagrama menționată s-au construit pentru comparație, două proiecții ale apei: una care este proiecția ortogonală a diagramei spațiale a apei pe planul vertical și cealaltă, o proiecție de același fel pe alt plan vertical și dispusă apoi așa cum se arată

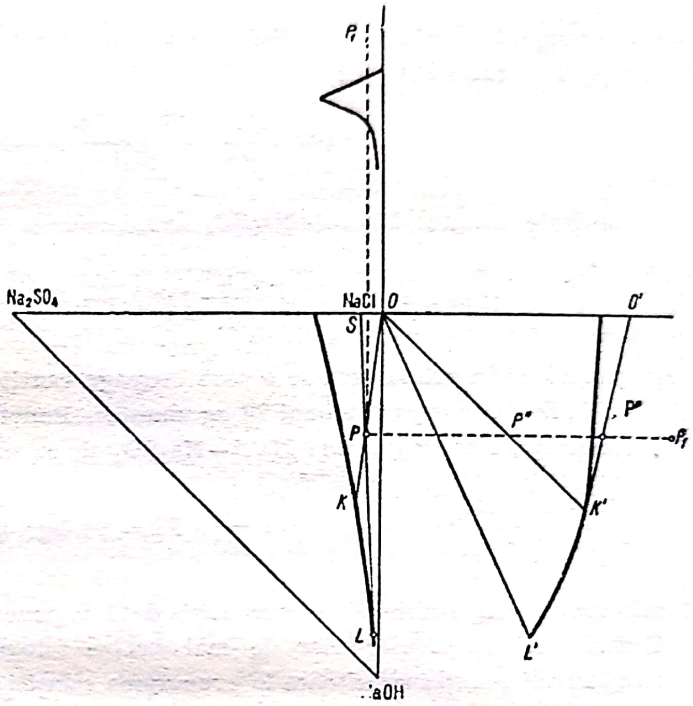


Fig. I.3.26 — Procesul de evaporare în sistemul $NaCl-Na_2SO_4-NaOH-H_2O$.

în figura I.3.26. Pentru calcul se poate folosi una din aceste proiecții. Diagrama se construiește direct pe hîrtie milimetrică pe baza datelor din îndrumător, iar triunghiul sărurilor se dispune în funcție de domeniul în care apare prima fază solidă.

Pentru exemplificare se consideră evaporarea unei soluții care rezultă prin electroliza clorurii de sodiu în celulele cu diafragmă, cu compoziția 3,5% Na_2SO_4, 33% NaOH și 300 numărul apei, reprezentată pe proiecția secțiunii izoterme a diagramei prin punctul P și pe diagrama apei prin punctul P_1.

Ținînd seama de reprezentarea procesului de evaporare, se unesc cele două puncte PP_1 de pe proiecția sărurilor și apei și se construiesc dreptele de cristalizare ale clorurii de sodiu obținîndu-se punctele KK'. Punctul figurativ al soluției saturate P' se poate obține numai pe proiecția apei și anume la întretăierea dreptei PP_1 cu dreapta care trece prin K' și punctul figurativ ce dă conținutul apei în soluția saturată de clorură de sodiu O'. Cantitatea de apă evaporată pînă în momentul saturării soluției inițiale în clorură de sodiu este dată de segmentul P_1P'; din 1 000 kg soluție inițială se evaporă $1\,000 \cdot \frac{300}{400} \cdot \frac{300-244}{300} = 140$ kg de apă.

La terminarea separării din soluție numai a cristalelor de clorură de sodiu se evaporă

$1\,000 \cdot \frac{300}{400} \cdot \frac{300-144}{300} = 390$ kg de apă. Cantitatea maximă de clorură de sodiu pură separată, este aplicînd regula pîrghiei, în triunghiul sărurilor anhidre, de

$$m_{NaCl} = \frac{PK}{OK} m_{săruri} = \frac{6,3-4,0}{6,3} \cdot 1\,000 \frac{100}{400} = 90,7 \text{ kg.}$$

Dacă se evaporă soluţia iniţială pînă ce punctul figurativ al soluţiei rămase devine K', din ea se evaporă o cantitate de:

$$1\,000 \cdot \frac{300}{400} \cdot \frac{300-34}{300} = 663,5 \text{ kg apă,}$$

şi o cantitate amestec $NaCl + Na_2SO_4$ de:

$$m_{NaCl+Na_2SO_4} = \frac{PK'}{O'K'} 1\,000 \frac{100}{400} = \frac{4,0-0,2}{6,0-0,2} 250 = 164 \text{ kg}$$

Presupunînd că în prima fază se separă întreaga cantitate de clorură de sodiu solidă, atunci din soluţia finală se separă numai 73 kg amestec. Punctul figurativ al acestei faze solide este S, intersecţia dreptei PK cu axa $NaCl-Na_2SO_4$ şi, ca urmare, cantitatea fiecărei sări este de

$$m_{Na_2SO_4} = \frac{88}{100} \cdot 73 = 64 \text{ kg}; \quad m_{NaCl} = 9 \text{ kg.}$$

Cantitatea de soluţie rămasă, cu compoziţia dată de punctul L, este de 172 kg.

Pentru verificarea calculelor de mai sus se foloseşte metoda bilanţului de materiale şi anume, numai ecuaţia referitoare la evaporarea soluţiei pînă cînd punctul ei figurativ a atins ′. În acest caz se poate scrie ecuaţia generală:

$$157,5 \text{ kg NaCl} + 10 \text{ kg } Na_2SO_4 + 82,5 \text{ kgNaOH} + 750 \text{ kg } H_2O =$$
$$= x \text{ kg } H_2O + y \text{ kg } Na_2SO_4 + z \text{ kg Na Cl} +$$
$$+ n(2,3 \text{ kg NaCl} + 0,2 \text{ kg } Na_2SO_4 + 97,4 \text{ kg NaOH} + 102 \text{ kg } H_2O)$$

Ecuaţiile de bilanţ parţiale sînt: $157,5 = z + 2,3\,n$;

$$10 = y + 0,2\,n; \quad 82,5 = 97,4\,n; \quad 750 = x + 102\,n$$

Se obţin valorile:

$$n = 0,849 \quad x = 663,5 \text{ kg}; \quad y = 8,5 \text{ kg}; \quad z = 155,6 \text{ kg}$$

Aşa dar, din sistemul iniţial se evaporă 663,5 kg apă, se separă 164 kg amestec $NaCl + Na_2SO_4$ cu 155,6 kg NaCl şi 8,5 kg Na_2SO_4 şi rămîn 172 kg soluţie.

Calculul echilibrului procesului de răcire se efectuează pe diagramele folosite şi în cazul evaporării, cu deosebirea că temperatura la care acestea se construiesc este cea corespunzătoare valorii finale. Aceasta se stabileşte, în funcţie de condiţiile cerute de proces, prin cercetarea proiecţiilor politerme şi efectuarea calculelor pe mai multe izoterme. Pe dia-

grama izotermă, reprezentarea procesului de răcire se reduce la fixarea punctului figurativ al sistemului inițial, al fazei solide și al apei. După fixarea acestora, se calculează obișnuit cantitatea de fază solidă, de soluție și cantitatea fiecărei sări separate. Calculele nu se deosebesc cu nimic de cele efectuate în cazul evaporării. În continuare se precizează doar, pe

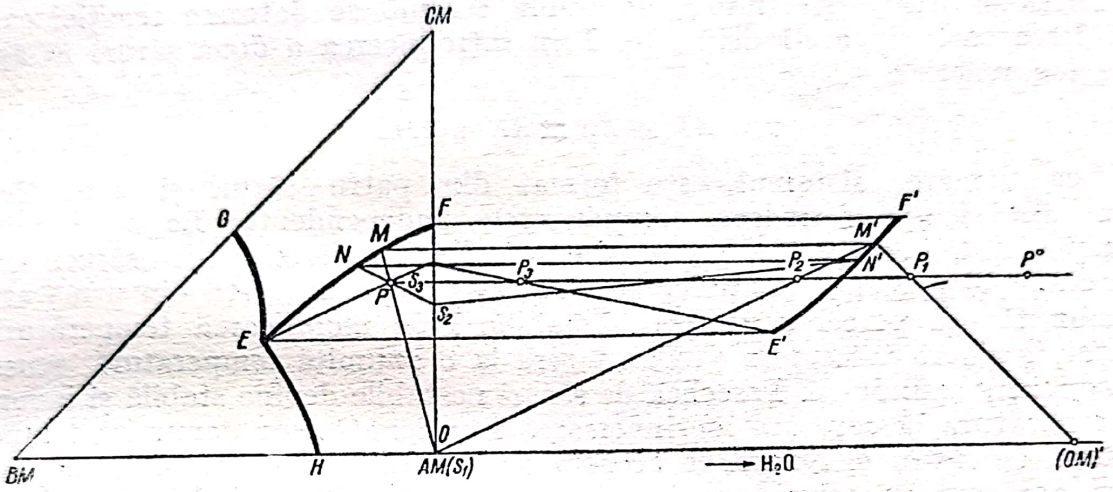


Fig. I.3.27 — Procesul de răcire în sistemul $AM-BM-CM-H_2O$.

baza diagramei din figura I.3.27, modul în care se fixează punctele figurative menționate pentru sisteme inițiale diferite. Acestea din urmă pot fi soluții saturate în prezența unei singure sări, a două și a trei săruri. Se presupune că trei sisteme de acest fel se obțin prin evaporarea în trei aparate a unor soluții cu compoziție inițială identică și că ele se răcesc la aceeași temperatură finală. Cunoscînd compoziția masei de săruri din soluția inițială se fixează, pe baza faptului că această compoziție nu se modifică nici la evaporarea și nici la răcirea soluțiilor, punctul figurativ P. Pe proiecția apei se fixează, cunoscînd compoziția sistemelor la sfîrșitul evaporării și deci cantitatea de apă, punctele figurative ale celor trei sisteme P_1, P_2, și P_3. Așa cum se știe, semnificația acestor puncte figurative reiese prin urmărirea procesului de evaporare pe diagramele spațiale izoterme și este: începutul saturării în sarea AM, în sărurile $AM + CM$ și $AM + BM + CM$. Ca urmare, din sistemul inițial P_1 se separă numai sarea AM. Punctul figurativ al soluției rezultate este M' pe proiecția apei și M pe triunghiul sărurilor. Calculul cantității de sare AM separată și de soluție rămasă se face cu ajutorul conodei OPM. În cazul cînd soluția inițială este P_3 prin răcire se separă cele trei săruri în amestec. Punctul figurativ al soluției este eutonicul cuaternar E, iar al fazei solide S_3. Calculul cantității de fază solidă și soluție se efectuează pe conoda EPS_3. Compoziția fazei solide fiind cunoscută se determină și cantitatea din fiecare sare. Fixarea punctelor figurative ale soluției și fazei solide în cazul răcirii sistemului inițial P_2, din care se separă două săruri, se poate face după construcția indicată în figură I.3.27: se unește

N cu P şi se obţine P'', respectiv S_2. Dreapta $N\ PS_2$ este conoda necesară pentru calcule.

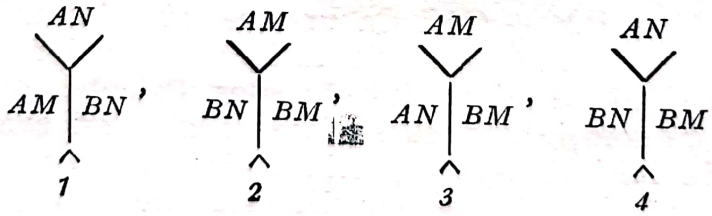
Reprezentarea şi calculul procesului de salefiere se efectuează similar cu cel de răcire. Se pleacă de la cantitatea de sare adăugată şi se calculează randamentul de salefiere. Sistemul iniţial conţine şi cantitatea de sare adăugată.

Particularităţile sistemului de dublu schimb se datoresc reacţiei care se desfăşoară şi care-l defineşte. Prin introducerea a două săruri în apă are loc reacţia:

$$AM + BN \rightleftarrows AN + BM$$

şi, ca urmare, sistemul este format din patru săruri şi apă. Trei din ele şi apa formează componentele independente. La o anumită temperatură reacţia are un sens determinat, o pereche de săruri sînt reactanţi şi perechea reciprocă produse de reacţie. Aceasta din urmă este denumită şi perechea reciprocă stabilă. Prin modificarea temperaturii, entalpia liberă trece prin valoarea zero la o anumită temperatură, sensul reacţiei inversîndu-se. Perechea de săruri nestabile devine stabilă şi invers. Temperatura la care are loc inversarea menţionată este denumită temperatură de inversie. Numai la această temperatură, prin introducerea unei sări oarecare în soluţia unei alte sări oarecare dintre celelalte trei, se ajunge final la o soluţie în echilibru cu amestecul solid format din toate patru săruri. În toate celelalte cazuri se formează două soluţii saturate în echilibru însă numai cu trei săruri solide şi anume: sărurile din perechea stabilă şi o sare din perechea nestabilă, sărurile din perechea stabilă şi cealaltă sare din perechea nestabilă. În construcţiile grafice referitoare la sistemul de dublu schimb, în care nu se formează decît săruri simple, trebuie să apară două eutonice cuaternare.

La $P,T = ct$, legea fazelor arată că în sistemul cuaternar se pot forma maximum patru faze. În sistemul $AM—BM—CM—H_2O$ numărul maxim posibil de faze, în condiţiile considerate, este tot de patru: soluţia lichidă şi sărurile solide: AM, BM, CM. Pe diagramele acestui sistem apare deci un singur eutonic cuaternar. În sistemul de dublu schimb numărul maxim posibil de faze este însă de cinci şi, ca urmare, s-ar putea forma patru eutonice cuaternare reprezentate în plan prin punctele:



Aşa după cum s-a arătat însă, în funcţie de natura perechii reciproce de săruri stabile,la o anumită temperatură, pot exista numai (1) şi (2), sau numai (3) şi (4). Eutonicele cuaternare ale sistemului de dublu schimb pot fi saturate incongruent numai într-un interval de temperatură

apropiat de temperatura de inversie denumit și el interval de inversie. Stabilirea congruenței sau incongruenței eutonicului, cît și a perechii reciproce stabile se poate face fireşte pe diferite căi, însă principala metodă folosită în reprezentările sistemului este cea grafică.

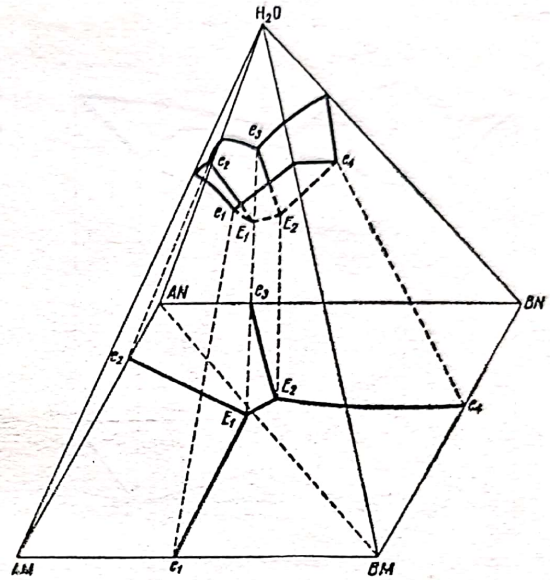


Fig. I.3.28 — Secțiunea izotermă în sistemul de dublu schimb cu eutonice simple.

În figura I.3.28 este reprezentată secțiunea izotermă a sistemului de dublu schimb cu eutonice simple și proiecția ei conică. Pentru a scoate în evidență modul de reprezentare grafică a transformării unei perechi de săruri stabile la modificarea temperaturii, se redau în figura I.3.29 patru proiecții conice și anume: perechea de săruri stabilă este BM și AN iar eutonicele cuaternare sînt congruente (*a*), aceleași perechi de săruri stabile dar eutonicul E_1 incongruent (*b*), eutonicul temperaturii de inversie (*c*), perechea de săruri stabile este AM și BN, iar eutonicele congruente (*d*). Din această figură se constată că perechea de săruri stabilă este aceea plasată de o parte și de alta a curbei care unește eutonicele cuaternare; diagonala care le unește poartă și ea numele de „diagonală stabilă". Eutonicele congruente sînt totdeauna plasate în interiorul triunghiului sărurilor care alcătuiesc faza lor solidă.

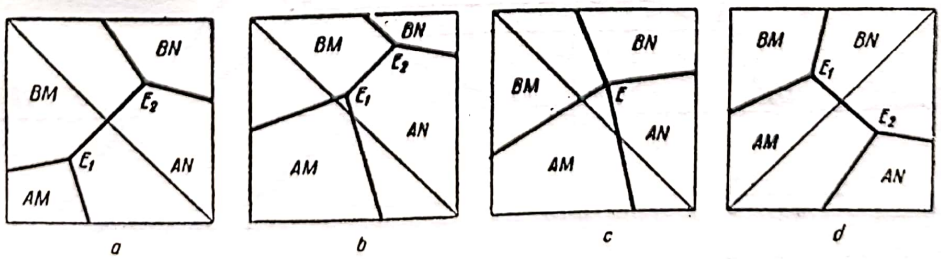


Fig. I.3. 29 — Modificarea perechilor de săruri stabile și a eutonicelor.

Tipurile de proiecţii conice ale secţiunilor izoterme, care se vor numi în continuare diagrame patratice, sînt analoage cu ale sistemelor $AM-BM-CM-H_2O$.

Aşa cum se constată din figura I.3.30, diagramele spaţiale ale apei şi proiecţiile lor sînt similare celor ale sistemelor cu ion comun.

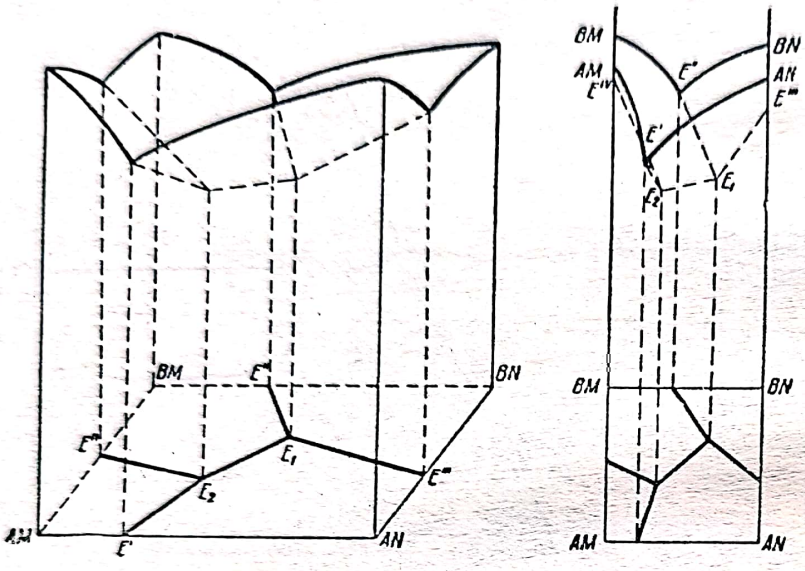


Fig. I.3.30 — Diagrama apei în sistemele de dublu schimb cu eutonice simple.

Diagramele izoterme plane pentru calcule au forma aceleia reprezentată în figura I.3.31. Ele se construiesc pe hîrtie milimetrică, luîndu-se pe laturile patratului procentele anionului şi cationului în masa de săruri anhidră, iar pe abscisa proiecţiei apei, moli H_2O/100 moli sare. Diagrama pătratică se plasează aşa fel încît pe proiecţia apei să se poată reprezenta cîmpul cel mai important în cazul considerat. Atunci cînd este nevoie se figurează pe diagramă pentru un punct figurativ considerat şi punctele M_1, M_2,

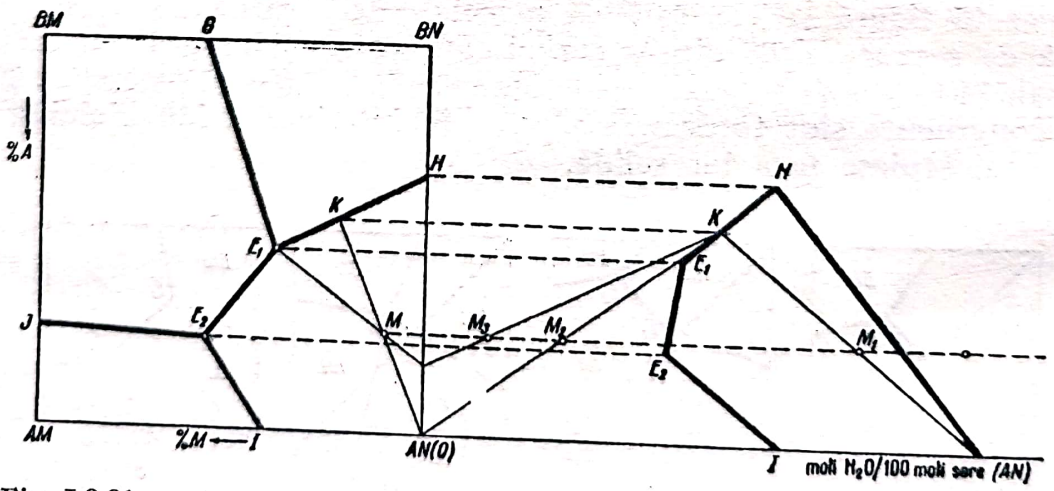


Fig. I.3.31 — Diagrama plană izotermă pentru calcule în sistemele de dublu schimb.

M_3 care, așa cum se știe de la sistemele $AM—BM—CM—H_2O$, limitează conținutul în apă pentru soluții nesaturate, saturate într-o sare, în două și trei săruri.

Ca secțiune politermă se folosește cu precădere, în cazul sistemelor de dublu schimb, figura spațială obținută prin suprapunerea mai multor proiecții ale secțiunilor izoterme. Proiecția ortogonală a acestei figuri pe pătratul de bază este diagrama plană necesară. Practic, construcția proiecției politermei se reduce la construcția în același pătrat a mai multor izoterme. Secțiunea politermă menționată și proiecțiile sînt reprezentate schematic în figura I.3.32.

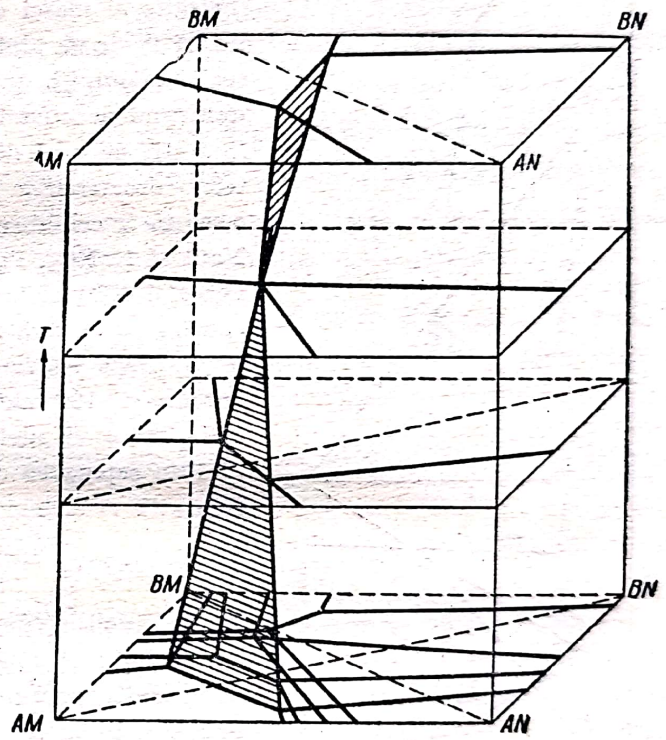


Fig. I.3.32 — Politerma sistemului de dublu schimb.

În continuare, se exemplifică rezolvarea problemelor de ansamblu în sistemele de dublu schimb referitoare la calculul propriu zis al echilibrului chimic pe această cale, respectiv la condițiile obținerii produselor de calitate și randament maxim.

Metoda cea mai larg răspîndită de fabricare a azotatului de potasiu, produs care are în calitate de îngrășămînt avantaje însemnate, se bazează pe reacția:

$$NaNO_3 + KCl \rightleftarrows KNO_3 + NaCl$$

Într-un astfel de caz, stabilirea unora din condițiile principale de realizare a procesului tehnologic, calculul randamentelor și întocmirea bilanțului de materiale nu se pot face decît cu ajutorul diagramelor corespunzătoare acestui sistem de dublu schimb. Pentru exemplificare, se

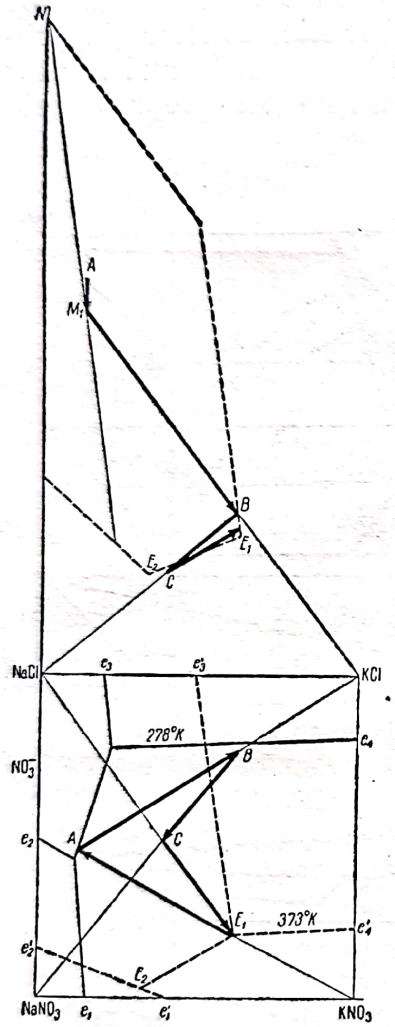


Fig. I.3.33 — Diagrama de dublu schimb în sistemul $NaNO_3+KCl \rightleftarrows KNO_3+NaCl$.

cercetează realizarea procesului ciclic de fabricare a azotatului de potasiu. În figura I.3.33 s-au construit, pe baza datelor din îndrumător, proiecțiile secțiunilor izoterme la 278 și 373 °K, cît și proiecțiile diagramei spațiale a apei pentru cîmpul azotatului de potasiu la 278 °K și pentru cîmpul clorurii de sodiu la 373 °K. Pe baza structurii geometrice a diagramei și a unor calcule preliminarii, se constată că randamentul cel mai bun în procesul ciclic, se obține prin folosirea soluției eutonice E_1 ca sistem inițial.

Se consideră că această soluție are în momentul inițial așa cum s-a figurat pe diagramă, temperatura de 373 °K: punctul figurativ al masei de săruri este E_1 de pe diagrama pătratică și E_1' de pe proiecția diagramei apei la 373 °K. Prin răcirea sistemului la 278 °K, punctul său figurativ se găsește în domeniul de cristalizare al azotatului de potasiu. Punctul figurativ al apei din sistem E_1, fiind plasat la stînga punctelor caracteristice M și N, arată că sistemul considerat este o soluție în echilibru nu numai cu KNO_3 ci și cu fazele solide: NaCl și $NaNO_3$. Pentru ca prin răcire la 278 °K să se separe numai KNO_3 ca fază solidă, trebuie să se adauge în sistem cantitatea de apă necesară pentru deplasarea punctului E_1 în B. Dacă sistemul inițial este format din 100 moli săruri anhidre și 180 moli H_2O, această cantitate de apă este de $220-180=40$ moli.

Prin separarea completă a cristalelor de KNO_3, punctul figurativ al sistemului devine A. Cantitatea cristalelor de azotat este de $\frac{87-38}{87}\cdot 100=56{,}5$ moli, iar numărul apei de 500 moli și de soluție rămasă de: 43,5 moli săruri anhidre și 500 moli apă. Dacă acest calcul se efectuează, pentru comparație, prin metoda bilanțului se scrie, citind pe diagramă compoziția punctului obținut A, ecuația generală:

$$\begin{array}{lll} Na & - & 38 \\ K & - & 62 \\ NO_3 & - & 80 \\ Cl & - & 20 \\ H_2O & - & 220 \end{array} = x_{moli}\, KNO_3 + n \begin{cases} Na & - & 87 \\ K & - & 13 \\ NO_3 & - & 54 \\ Cl & - & 46 \\ H_2O & - & z \end{cases}$$

și ecuațiile parțiale:

$Na//38=87\,n$; $K\,//\,62=x+13\,n$; $NO_3//\,80=x+54\,n$, $Cl\,//\,20=46\,n$ și $H_2O\,//\,220=nz$

Rezolvînd ecuațiile formate se obțin firește aceleași rezultate: 56,4 moli KNO_3 cristalizați, 43,6 moli săruri anhidre rămase și 500 moli apă.

Ciclul continuă încălzind, așa cum rezultă din diagramă, soluția rămasă la 373 °K. Pentru urmărirea procesului pe diagramă, se notează numărul apei punctului A pe proiecția apei

la 373°K. Se constată că soluția este nesaturată în clorură de sodiu și, ca urmare, se evaporă apa pînă ce punctul figurativ ajunge în M_1. Cantitatea de apă evaporată, conform calculului grafic, este egală cu aceea folosită pentru diluarea soluției E_1 la 278°K și anume de 40 moli.

Mai departe, pentru a se putea separa în continuare 56,5 moli KNO_3, se adaugă în soluția A același număr de moli de clorură de potasiu și de azotat de sodiu. Prin adăugarea a 56,5 moli KCl se asigură sistemului cantitatea necesară de moli K și, ca urmare, punctul său figurativ se deplasează pe raza de cristalizare pînă la intersecția ei cu perpendiculara punctului E_1, de la A la B pe diagrama pătratică și de la M_1 la B pe proiecția apei la 373°K. La introducerea celor 56,5 moli $NaNO_3$, punctul figurativ al sistemului se deplasează pe raza de cristalizare a acestei sări pînă la intersecția ei cu raza de cristalizare a clorurii de sodiu corespunzătoare punctului E_1. Pe ambele proiecții deplasarea este dată de segmentul BC. Numărul apei variază de la 640 la 200 și la 124.

Cantitatea de cristale de clorură de sodiu existente în sistemul cu punctul figurativ C este de $(80 - 51{,}3)/80 \cdot (43{,}5 + 56{,}5 + 56{,}5) = 56{,}3$ moli, adică tocmai cantitatea echivalentă azotatului de potasiu cristalizat la 278°K. Sistemul rămas după separarea completă a clorurii de sodiu cristalizate are compoziția punctului E_1, cantitatea sa fiind de 100 moli săruri anhidre și 180 moli de apă, adică compoziția și cantitatea sistemului inițial. Ciclul se închide. În timpul ciclului se adaugă cîte 56,5 moli de KCl și $NaNO_3$ și se separă cîte 56,5 moli de NaCl și KNO_3. Randamentul de separare după K sau Na este de $\frac{56{,}5}{63} \cdot 100 = 90\%$ și după NO_3 sau Cl de $\frac{56{,}8}{80} \cdot 100 = 71\%$.

Prin metoda întocmirii ecuațiilor bilanțului, pe baza compoziției soluțiilor A și B, se poate scrie:

$$\frac{38}{87}\begin{cases} Na - 87 \\ K - 13 \\ NO_3 - 54 \\ Cl - 46 \\ H_2O - 500 \end{cases} - xH_2O + yKCl + zNaNO_3 = u\,NaCl + \begin{cases} Na - 38 \\ K - 62 \\ NO_3 - 80 \\ Cl - 20 \\ H_2O - 181 \end{cases}$$

Cu ajutorul ecuațiilor parțiale se obțin valorile: $y = z = u = 56{,}3$ moli, $x = 40$ moli. Ele corespund cu cele determinate folosind construcțiile grafice.

O problemă importantă a sistemului în care are loc cristalizarea unei sări ca urmare a unei reacții chimice, este variația randamentului de sare cristalizată în funcție de cantitatea de apă din sistemul inițial. Dacă se introduce o sare solidă în soluția ei saturată, de exemplu $NaHCO_3$ în soluțiile sale saturate din sistemele $NaHCO_3-H_2O$, $NaHCO_3-NH_4HCO_3-H_2O$, $NaCl+NH_4HCO_3-H_2O$, etc. aceasta nu se dizolvă. Fenomenul este analog cînd sarea se formează printr-o reacție în sistemul însăși. Randamentul va fi maxim cînd cantitatea de apă din sistemul inițial corespunde soluției saturate în sarea care cristalizează.

În figura I.3.34, se indică construcțiile grafice necesare pentru urmărirea și calculul variației randamentului cu cantitatea de apă din sistemul:

$NaCl+NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3+NH_4Cl$. Acest sistem are o mare importanță pentru tehnologia sodei amoniacale întrucît, prin cercetarea echilibrului formării bicarbonatului de sodiu, se scot concluzii importante pentru fabricarea industrială a produsului respectiv. În figură s-a construit izoterma de 303°K pe diagrama pătratică și pe proiecția apei corespunzătoare cîmpului de cristalizare a bicarbonatului de sodiu. De asemenea, s-au reprezentat procesele care au loc, prin introducerea de cantități de apă variabile peste amestecul uscat al sărurilor NaCl și NH_4HCO_3, la 303°K.

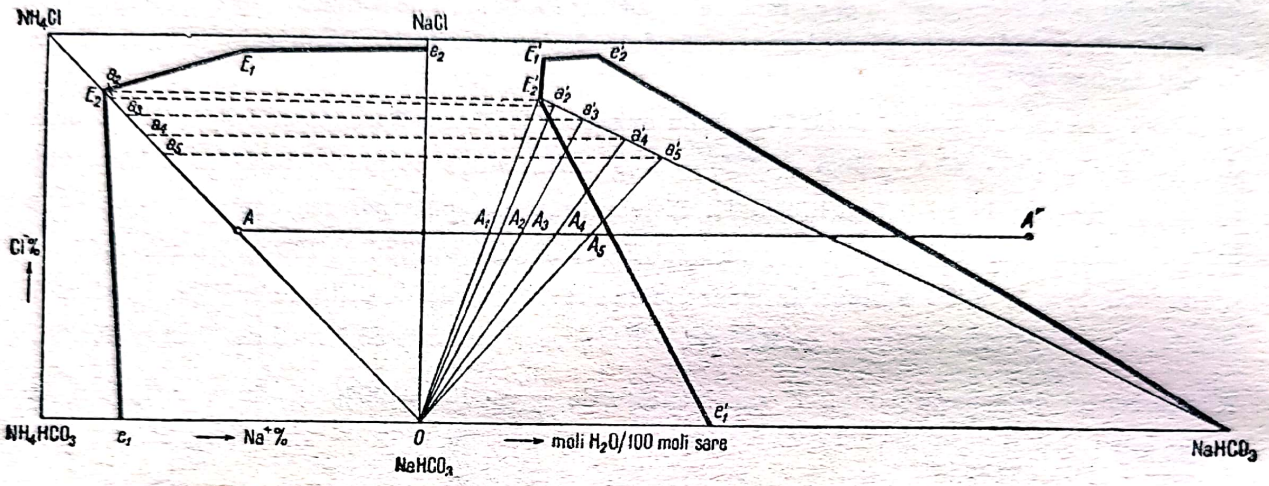


Fig. I.3.34 — Influența cantității de apă asupra randamentului de separare.

Cantitatea maximă de bicarbonat de sodiu care poate cristaliza în sistemul considerat, corespunde segmentului AE_2 de pe raza de cristalizare și este de 100(85,4—50)/85,4 = 41,6 moli. Acestei cantități îi corespunde gradul de folosire al sodiului de 100 · 41,6/50 = 83,5%. Pentru ca din sistem să poată cristaliza 41,6 moli $NaHCO_3$, acesta trebuie să conțină cantitatea de apă dată de punctul A_1 și anume 350 moli. Dacă această cantitate este mai mică, bicarbonatul cristalizat va fi impurificat cu celelalte săruri care se separă din eutonicul E_2. Prin creșterea la 400 moli apă (A_2), 500 moli (A_3), 650 moli (A_4) și la 900 moli (A_5), punctele figurative ale apei și masei de săruri uscate din soluția finală sînt: a'_2, a'_3, a'_4, a'_5, și a_2, a_3, a_4, a_5. Cantitățile de bicarbonat cristalizat se calculează pe aceeași rază de cristalizare $-OE_2-$ și ele sînt: 100(84—50)/84 = 40,6 moli; 100(79—50)/79 = 36,7 moli; 100(74—50)/74 = 32,3 moli; 100(70—500)/50 = 28,6 moli. Gradul de folosire al sodiului va fi respectiv de: 100 · 40,6/50 = = 81,3%; 100 · 36,7/50 = 73,0%; 100 · 32,3/50 = 65%; 100 · 28,6/50 = = 57,4%.

Pe baza acestui exemplu se poate deduce că în procesele industriale similare, nu se poate neglija variația cantității de apă și influența acesteia asupra randamentului.

3.4.3.5. Echilibrul solid-lichid în sistemele cu cinci componenţi

Sistemele formate din cinci componenţi, întîlnite în cadrul tehnologiei substanţelor anorganice, sînt cele apoase de tipul: patru săruri cu ion comun şi dublu schimb. Pentru primul tip de sisteme se folosesc notaţiile: $AM-BM-CM-DM-H_2O$, $M'//A'$, B', C', D', $(A', B', C', D')(M')(H_2O)$. Sistemul de dublu schimb cu cinci componente se obţine prin introducerea unei perechi reciproce $AM+CN$ în soluţia unei sări, care are un ion comun cu una din sărurile perechii reciproce, BM. În acest caz se folosesc notaţiile: M', $N' // A', B', C', (A', B', C')(M'N')(H_2O)$, $AM + CN + BM \rightleftharpoons AN + CM + BN$. Întrucît într-un astfel de sistem au loc două reacţii de dublu schimb:

$$AM + CN \rightleftharpoons AN + CM$$
$$BM + CN \rightleftharpoons BN + CM,$$

numai patru din cele şase săruri sînt componente independente.

Relaţiile între temperatură şi compoziţiile celor patru săruri pot fi reprezentate pe modele cu cinci dimensiuni, denumite politermele sistemelor cu cinci componente. Secţiunea izotermă a acestei politerme este un model cu patru dimensiuni. Pentru obţinerea unei izoterme spaţiale se pot alege două căi principale: construcţia secţiunii izoterme a politermei sistemului fără apă şi construcţia proiecţiei într-un volum a secţiunii izoterme. Mai departe, prin proiecţiile în plan se obţin diagramele pentru calcul. Forma acestor construcţii este funcţie de tipul sistemului.

Secţiunea izotermă a politermei fără apă corespunzătoare sistemului $AM-BM-CM-DM-H_2O$ se reprezintă, aşa cum se observă în figura I.3.35 (a), într-un tetraedru. Ţinînd seama că legea fazelor are forma $F + L = 5$ rezultă: în cele patru volume se plasează punctele figurative ale amestecurilor de săruri corespunzătoare soluţiilor saturate într-o sare, pe cele 6 suprafeţe în două săruri, pe cele 4 curbe în trei şi în punctul E în patru săruri. Punctele $E_{1...6}$ reprezintă eutonicele ternare, $E^{I...IV}$ eutonicele cuaternare şi E eutonicul sistemului cu cinci componenţi — toate fără apă. Dacă în sistem apar hidraţi, săruri duble, etc. figura care se obţine este analoagă, însă mai complicată.

În proiecţia conică a acestei secţiuni, reprezentată în figura I.3.35, pe unul din triunghiuri, punctele figurative sînt date prin coordonatele: $AM\%$, $BM\%$, $DM\%$, respectiv g.sare/100 g săruri $(AM + BM + DM)$. Punctele figurative ale eutonicelor cuaternare se plasează pe laturi, cu excepţia eutonicului E^{IV}, care este plasat ca şi E în interior. Eutonicele ternare îşi au punctele figurative plasate în vîrfurile triunghiului care, reprezintă soluţii saturate în sarea corespunzătoare vîrfului şi sarea CM, cît şi pe laturi.

Pentru determinarea completă a stării sistemului, adică pentru stabilirea valorilor $AM\%$, $BM\%$, $CM\%$, $DM\%$ şi $H_2O\%$— respectiv g/100 g solu-

ţie, este necesar să se construiască încă două proiecţii plane. Pentru obţinerea acestora se construiesc în primul rînd, două diagrame spaţiale: diagrama apei şi o diagramă analoagă — diagrama sării CM. În acest scop se ridică

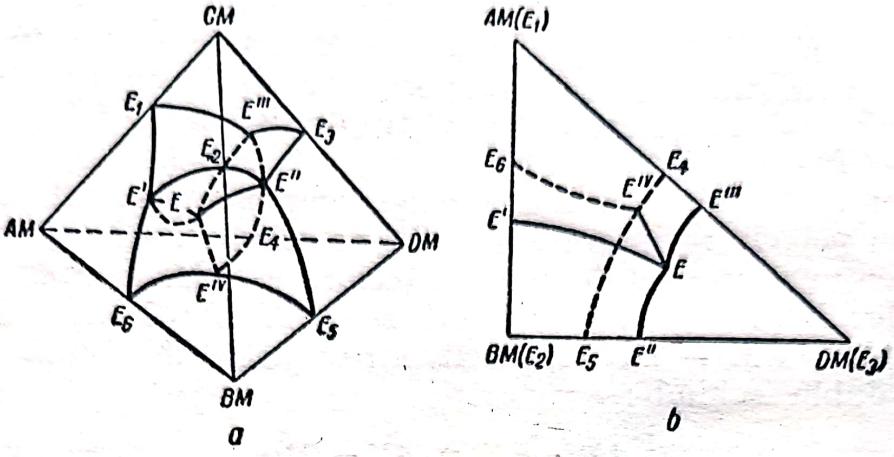


Fig. I.3.35 — Izotermele fără apă corespunzătoare sistemului $AM-BM-CM-DM-H_2O$.

perpendiculare din punctele proiecţiei de bază şi pe acestea se notează numărul apei sau numărul sării CM în g/100 g($AM + BM + DM$). Proiecţiile ortogonale verticale ale celor două figuri spaţiale, pe cîte una din feţele celor două prisme sînt proiecţiile plane necesare. Prin reunirea celor trei proiecţii menţionate, în funcţie de cîmpul de cristalizare care interesează, se obţine diagrama de calcul.

În figura I.3.36 este reprezentată o astfel de diagramă, în forma ei generală. Toate punctele caracteristice se construiesc direct, cu ajutorul datelor din tabele. Un punct oarecare din sistem este dat prin: g sare DM/100 g ($DM + BM + AM$), g sare AM/100 g ($DM + BM + AM$), g apă/100 g ($DM + BM + AM$) şi g sare CM/100 g ($DM + BM + AM$). Pe diagramă s-au construit liniile care unesc eutonicul sistemului cu cinci componente E, eutonicul cuaternar E''' şi eutonicul ternar E_3, cît şi punctul figurativ P plasat în cîmpul soluţiilor saturate în sărurile DM şi CM. Punctele P'_1 şi P'_2 dau cantitatea de apă şi sare CM în soluţia saturată în sărurile DM şi CM, M_1 şi M_2 în soluţia saturată în DM, CM şi AM, iar E_1 şi E_2 în soluţia saturată în DM, CM, AM şi BM. Pe această diagramă, spre deosebire de cea cuaternară, la aceeaşi compoziţie a sărurilor din sistemul reprezentat prin P pot corespunde cantităţi variabile nu numai de apă ci şi de sare CM. Prin evaporarea soluţiilor iniţiale diluate cu aceleaşi valori P, P'_1 se separă în primul rînd sarea CM dacă cel de al treilea punct figurativ are valoarea P'_2, sarea DM dacă are valoarea P''_2, sarea BM şi apoi $DM + AM$ dacă are valoarea P'''_2. Calculele sînt analoage celor din sistemele cuaternare.

Ca exemplu concret, s-a reprezentat în figura I.3.37 diagrama de calcul referitoare la cîmpul $NaHCO_3 + Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, din sistemul $NaCl-Na_2SO_4-Na_2CO_3-NaHCO_3-H_2O$.

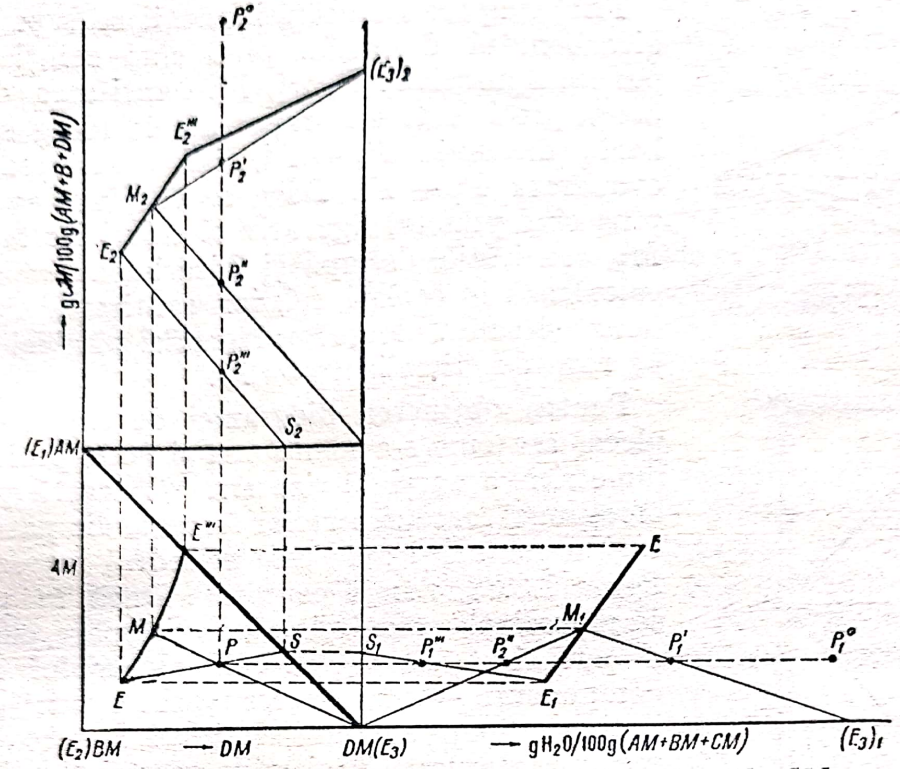


Fig. I.3.36 — Diagrama de calcul în sistemul $AM-BM-CM-DM-H_2O$.

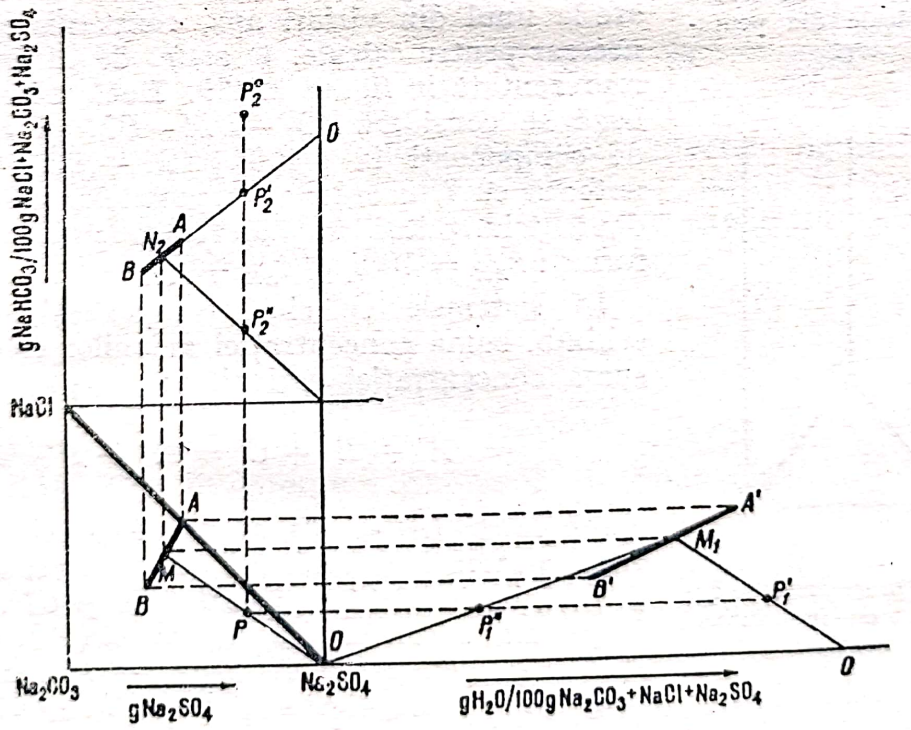


Fig. I.3.37 — Diagrama de calcul în sistemul $NaCl-Na_2SO_4-Na_2CO_3-NaHCO_3-H_2O$

Scanned with OKEN Scanner

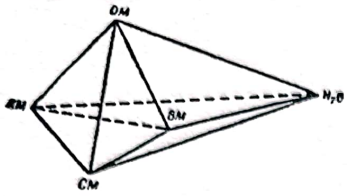


Fig. I.3.38 — Pentatop.

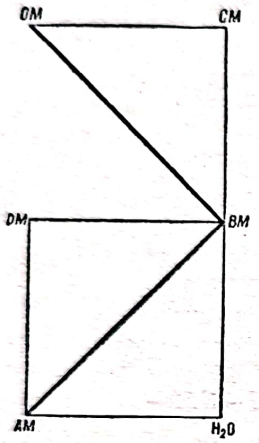


Fig. I.3.39 — Diagrama pentru calcule din pentatop.

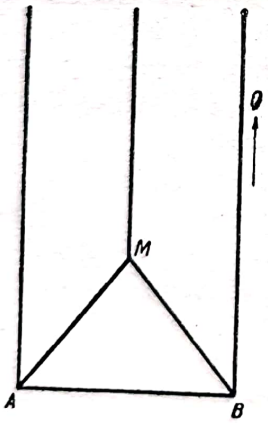


Fig. I.3.40 — Secţiunea izotermă în sistemul de dublu schimb cu cinci componenţi.

Prin evaporarea acestei soluţii se separă numai bicarbonatul de sodiu pînă cînd soluţia are ca puncte figurative: P, P'_1, P'_2. Cantitatea de bicarbonat precipitată este raportată la 100 g săruri de bază, diferenţa $P^0_2 - P'_2$, iar cantitatea de apă evaporată $P^0_1 - P'_1$. Dacă se continuă evaporarea pînă cînd punctul figurativ al soluţiei este M, M_1, M_2, cantităţile de apă şi bicarbonat separate se calculează în acelaşi fel, iar cantitatea de bicarbonat şi sulfat cu ajutorul regulei pîrghiei aplicată pe raza de cristalizare OPM.

Pentru obţinerea diagramei de calcul se poate pleca, aşa cum s-a menţionat şi de la proiecţia volumetrică a secţiunii izoterme. Această proiecţie, corespunzătoare sistemelor formate din patru săruri cu ion comun şi apă, este poliedrul reprezentat în figura I.3.38, numit pentatop. Dacă în pentatop se reprezintă eutonicele binare, ternare, cuaternare şi eutonicul sau eutonicele sistemului cu cinci componenţi — unite corespunzător între ele — se obţine o figură similară secţiunei izoterme a sistemelor cuaternare. Proiecţiile acestei figuri pe trei triunghiuri ale pentatopului, două triunghiuri ale căror vîrfuri reprezintă săruri şi un triunghi care are la unul din vîrfuri apa, constituie ansamblul necesar pentru calcule. O astfel de diagramă este reprezentată în figura I.3.39. Dacă triunghiul de bază se consideră $AM-DM-BM$ şi cantităţile de componenţi în g/100 g $AM + DM + BM$ se notează cu i, coordonatele punctelor din celelalte două triunghiuri se calculează prin relaţii de forma: $x_{AM} = 100 i_{AM}/(i_{AM} + i_{BM} + i_{H_2O})$.

În sistemele cu cinci componenţi, de dublu schimb, suma concentraţiei anionilor este egală cu suma concentraţiei cationilor:

$$A' + B' + C' = M^{\bullet} + N^{\bullet}$$

Dacă $M^{\bullet} > (A' + B')$ atunci $N^{\bullet} < C'$ şi ca urmare putem lega ionii A' şi B' în sărurile AM şi BM, iar ionul C' în sărurile CM şi CN. În acest caz suma sărurilor din sistem este $AM + BM + CM + CN$. Dacă $N^{\bullet} > (A' + B')$ suma sărurilor din sistem este $AN + BM + CM + CN$. Compoziţia sistemului poate fi exprimată prin referire la ioni sau la săruri.

Scanned with OKEN Scanner

În îndrumătoare compoziţia este dată obişnuit, prin referire la săruri, în procente de masă şi în moli la 1 000 moli apă. Pentru reprezentările grafice este necesar să se facă transformările în moli sau echivalenţi şi să se exprime compoziţia în procente:

$$AM+BM+CM+CN+H_2O = A+B+C+H_2O=M+N+H_2O=100.$$

Se aleg apoi trei ioni de bază şi raportîndu-se suma echivalenţilor lor la 100, se exprimă compoziţia în indecşi. Dacă ionii de bază sînt A, B şi M, indicii tuturor ionilor sînt daţi prin relaţia:

$$i_x = \frac{x \cdot 100}{A + B + M}.$$

Folosindu-se această metodă pentru exprimarea compoziţiei, secţiunea izotermă a sărurilor anhidre din sistem are forma prismei reprezentată în figura I.3.40. În plan, sistemul este determinat prin trei proiecţii: proiecţia în triunghiul de bază şi proiecţia verticală pe una din feţele prismei menţionate, cît şi proiecţia unei diagrame a apei. Prin reunirea acestor trei proiecţii se obţine diagrama de calcul reprezentată în figura I.3.41.

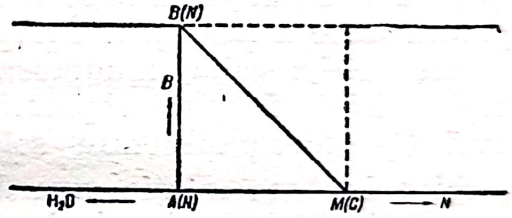


Fig. I.3.41 — Diagrama de calcul în sistemul $M\cdot,N\cdot//A', B', C'$.

Suprafeţele de pe triunghiul de bază reprezintă punctele figurative ale soluţiilor saturate în sarea corespunzătoare vîrfului şi în sarea CM. Construcţia diagramei şi calculele se efectuează pe baza celor expuse în cadrul sistemului format din patru săruri cu ion comun şi apă.

3.5. MACROCINETICA PROCESULUI

3.5.1. Descrierea matematică generală a procesului

Procesul tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni se descrie matematic, în principiu, prin sistemul ecuaţiilor de bilanţ indicat în cadrul procesului tip amestecare moleculară şi reacţie. De această dată este însă necesar să se precizeze ecuaţia bilanţului produsului de reacţie A_1', în fiecare din cele două faze. În acelaşi timp, trebuie să se ţină seama că mărimea r din sistemul de ecuaţii I.2.60. include procesele de transformare şi transfer, care alcătuiesc structura acestui nou tip de procese chimice.

3.5.2. Modelarea macrocinetică

3.5.2.1. Etapele procesului

În cazul procesului tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni, durata procesului nu se mai poate identifica cu durata reacţiei chimice; după sfîrşitul reacţiei continuă procesul de formare şi creştere de germeni. Din această cauză este necesar să se ia în consideraţie desfăşurarea acestui tip de procese în etape; durata procesului considerîndu-se suma duratelor etapelor. Cea mai generală împărţire a procesului în etape este aceea indicată în

Contactul fazelor reactant —1→ *Sfîrşitul reacţiei* —2→ *Începutul separării fazei noi* —3→ *Sfîrşitul separării fazei noi*

Cele trei etape indicate în această schemă pot fi numite: etapa formării suprasaturaţiei (*1*), etapa de inducţie (*2*) şi etapa de lichidare a suprasaturaţiei (*3*). Această ultimă etapă poate fi împărţită, la rîndul ei, în două perioade: perioada separării rapide şi perioada separării lente a fazei noi. Începutul separării fazei noi este marcat prin atingerea acelei valori a suprasaturaţiei, care poartă numele de suprasaturaţie critică. Sfîrşitul separării fazei noi este marcat prin reatingerea valorii C_A, corespunzătoare soluţiei saturate. Trebuie subliniat faptul că, chiar după ce soluţia *m* a devenit saturată, continuă transformările macroparticulelor fazei noi. Acestea pot fi numite transformările macroparticulelor fazei noi în soluţia saturată şi considerată ca o problemă distinctă.

Este posibil ca începutul separării fazei noi să fie plasat înainte de sfîrşitul reacţiei. De această dată, aşa cum se arată în schemă trebuie luate în

Contactul fazelor reactant —1→ *Începutul separării fazei noi* *Sfîrşitul reacţiei* —2→ *Sfîrşitul separării fazei noi*

consideraţie numai două etape. Prima etapă poate fi numită etapa formării suprasaturaţiei şi separării fazei noi la suprasaturaţie practic constantă, cea de a doua etapă este firește, o etapă de lichidare a suprasaturaţiei.

3.5.2.2. Desfăşurarea procesului în trei etape

Descrierea matematică a primei etape, formarea soluţiei suprasaturate, nu se deosebeşte de aceea a procesului tip amestecare moleculară-reacţie şi, ca urmare, nu se mai revine asupra problemelor corespunzătoare deja cunoscute. La sfîrşitul acestei etape soluţia a devenit suprasaturată, însă nu s-a atins valoarea suprasaturaţiei critice.

În cea de a doua etapă are loc practic numai procesul de formare a germenilor în volum, care poate fi numit și procesul de formare a germenilor tridimensionali. Se poate spune că procesul se desfășoară în această etapă după modelul macrocinetic formarea germenilor în volum.

În conformitate cu teoriile fluctuației, ecuația cinatică a formării germenilor în volum poate fi scrisă sub forma:

$$w_3 = K \cdot e^{-E/RT} \cdot e^{-L_{cr}/RT}. \qquad (I.3.20)$$

Mărimea w_3 are semnificația indicată în relația:

$$w_3 = \frac{dN_3}{V_{[]_m} d\tau}.$$

Mărimea N_3 înseamnă numărul de germeni și $V_{[]_m}$ volumul fazei m. Mărimea K este constanta vitezei de formare a germenilor, $e^{-E/RT}$ exprimă procesul de activare, iar $e^{-L_{cr}/RT}$ probabilitatea formării germenilor. În cazul formării germenilor sferici se poate scrie:

$$L_{cr} = \frac{1}{3} S_g \sigma = \frac{4\pi r_g^2}{3} \sigma. \qquad (I.3.21)$$

Înlocuind în această ecuație r_g conform ecuației (I.3.17.), rezultă:

$$L_{cr} = \frac{4}{3}\pi \cdot \frac{4}{(\rho RT)^2} \frac{\sigma^3}{\ln^2 \gamma_s}.$$

De aici:

$$\frac{L_{cr}}{RT} = \frac{16\pi}{3} \frac{1}{\rho^2} \frac{1}{(RT)^3} \frac{\sigma^3}{\ln^2 \gamma_s}.$$

Ținînd seama de această relație, ecuația (I.3.20), devine:

$$w_3 = K \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot e^{-\frac{16}{3}\frac{\pi}{\rho^3 R^3}\frac{\sigma^3}{T^3 \ln^2 \gamma_s}} = K_1 \cdot e^{-\frac{A\sigma^3}{T^3 \ln^2 \gamma_s}}.$$

Așa dar, modelul macrocinetic formare de germeni în volum este reprezentat prin ecuația:

$$w_3 = K_1 \cdot e^{-\frac{A\sigma^3}{T^3 \ln^2 \gamma_s}}.$$

În cea de a treia etapă are loc lichidarea suprasaturației, adică separarea fazei noi la suprasaturație variabilă. Prin separarea fazei se înțelege formarea germenilor în volum și creșterea germenilor. Este foarte probabil ca procesul să se desfășoare după modelul macrocinetic creșterea germenilor, care rezultă prin combinarea procesului de transformare și de transfer specifice creșterii germenilor. Pentru stabilirea cineticii acestei etape mai

sînt necesare cercetări. În cazul cristalizării, R o g h i n s k i şi T o d e s consideră că viteza de cristalizare este determinată prin densitate, mărimea suprafeţei şi viteza creşterii cristalelor (w_2):

$$-\frac{dC_{A_1'}}{d\tau} = \rho S w_2. \qquad (I.3.22)$$

3.5.2.3. Desfăşurarea procesului în două etape

În cazul desfăşurării procesului tip amestecare-moleculară-reacţie chimică-formare şi creştere de germeni în două etape, structura acestui proces în prima etapă coincide practic cu structura de bază indicată în schema din figura I.3.1. Dacă se notează cu r_{rg} viteza globală a reacţiei, formării şi creşterii germenilor, cu r_{am} viteza globală a celorlalte procese elementare şi se compară aceste viteze, se ajunge la separarea celor două cazuri extreme redate prin inegalităţile: $r_{am} \gg r_{rg}$ şi $r_{am} \ll r_{rg}$. În condiţiile $r_{am} \gg r_{rg}$, fazele reactant formează amestecul molecular intermediar în volum şi reacţia are loc în fiecare punct macroscopic al acestuia. Concentraţia produsului de reacţie A_1' creşte continuu, în fiecare punct macroscopic de la zero la saturaţie şi de la aceasta la suprasaturaţia critică; după atingerea acestei valori viteza de formare a produsului de reacţie devine practic egală cu viteza de separare a fazei noi.

În condiţiile menţionate se pot neglija, din punctul de vedere al structurii procesului, procesele care duc la formarea fazei intermediare şi care au viteză foarte mare. Structura de bază a procesului în prima etapă se reduce la schema indicată în figura I.3.42. Se constată că procesul se poate

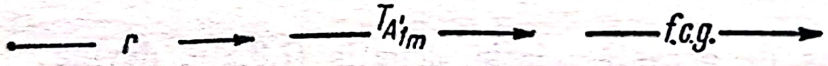


Fig. I.3.42 — Structura procesului în cazul $r_{am} \gg r_{rg}$.

desfăşura după modelul macrocinetic reacţie, modelul macrocinetic formare de germeni, modelul macrocinetic creştere de germeni, sau după modele macrocinetice combinate. Modelul macrocinetic reacţie nu se deosebeşte de modelul similar cercetat în cadrul procesului chimic tip amestecare moleculară-reacţie chimică. Trebuie semnalat doar faptul că, la desfăşurarea procesului după un astfel de model, nu se pot forma soluţii cu suprasaturaţie prea mare. Dacă viteza de creştere a germenilor este mai mare decît aceea de formare a lor, se formează un număr mic de germeni. Modelul macrocinetic formare de germeni în volum a fost întîlnit în cazul precedent, în cadrul etapei de inducţie. De această dată, dacă viteza de reacţie este mai mică decît viteza de creştere, se formează un număr mic de germeni.

Scanned with OKEN Scanner

Procesul de creștere este alcătuit, cum s-a arătat mai înainte, dintr-un proces de transformare pe suprafața exterioară a macroparticulei și dintr-un proces de transfer al produsului de reacție A_1' către această suprafață. Se poate presupune că vitezele acestor două procese elementare pot fi exprimate prin relațiile:

$$\bar{r}_{A_1'} = KC^s_{A_1'} \text{ și } \bar{q}_{A_1'} = K_{TA_1'}(C_{A_1'} - C^s_{A_1'}), \tag{I.3.23}$$

în care $C^s_{A_1'}$ este concenrația A_1' la suprafața exterioară a macroparticulei. În condiții staționare se poate scrie:

$$KC^s_{A_1'} = K_T C_{A_1'} - K_T C^s_{A_1'}.$$

De aici:

$$C^s_{A_1'} = \frac{K_T}{K + K_T} C_{A_1'}. \tag{I.3.24}$$

Prin introducerea acestei mărimi în oricare din cele două ecuații (I.3.23) se obține modelul macrocinetic combinat de creștere de germeni:

$$\bar{r}_{A_1'} = \frac{1}{\frac{1}{K} + \frac{1}{K_T}} C_{A_1'}. \tag{I.3.25}$$

Acest model se poate reduce la modelul macrocinetic creștere-transformare

$$\bar{r}_{A_1'} = KC_{A_1'},$$

sau la modelul macrocinetic creștere-transfer A_1':

$$\bar{q}_{A_1'} = K_T C_{A_1'}. \tag{I.3.26}$$

Procesul de transformare-creștere se numește, în cazul separării fazei solide, procesul de formare a germenilor bidimensionali. Viteza formării germenilor bidimensionali (w_2) se exprimă, cum se știe, printr-o ecuație analoagă celei de formare a germenilor tridimensionali:

$$w_2 = K_2 \cdot e^{-\frac{D \cdot \sigma^2}{T^2 \ln \gamma_s}}.$$

Mărimea w_2 se definește prin una din următoarele relații:

$$w_2 = \frac{dN_2}{V_{[]_n} d\tau}; \qquad w_2 = \frac{dr}{d\tau}.$$

N_2 este numărul de germeni bidimensionali, $V_{[]_n}$ este volumul fazei noi și r este raza medie a unei macroparticule.

Procesul de transfer A_1' se exprimă obișnuit, neținîndu-se seama de raportul față de procesul de transformare creștere, prin ecuația:

$$\bar{q}_{A_1'} = K_{T_{A_1'}}(C_{A_1'} - C^s_{A_1'}). \tag{I.3.27}$$

Unul dintre modelele macrocinetice combinate, foarte probabile în această etapă, este modelul macrocinetic combinat formare şi creştere de germeni.

C. Calistru şi C. Leonte, au arătat că acest model poate fi exprimat direct prin intermediul ecuaţiei bilanţului produsului de reacţie A_1'. Acest bilanţ se poate exprima prin relaţia:

$$\begin{matrix}\text{moli } A_1' \\ \text{formaţi în} \\ \text{reacţie}\end{matrix} = \begin{matrix}\text{moli } A_1' \\ \text{în faza } m.\end{matrix} + \begin{matrix}\text{moli } A_1' \text{ într-o} \\ \text{macroparticulă}\end{matrix} \times \begin{matrix}\text{numărul de} \\ \text{macroparticule}\end{matrix}.$$

sau:

$$n_{A_1'} = n_{A_1'_{\square_m}} + n^p_{A_1'} \cdot N_p. \tag{I.3.28}$$

În condiţiile în care $n_{A_1'_{\square_m}}$ practic nu se modifică şi care corespund etapei cercetate aici, se poate scrie:

$$\begin{aligned} n_{A_1'} &= n^p_{A_1'} \cdot N_p, \\ \mathrm{d}n_{A_1'} &= n^p_{A_1'} \mathrm{d}N_p + N_p \mathrm{d}n^p_{A_1'}, \end{aligned} \tag{I.3.29}$$

De aici:

$$\frac{\mathrm{d}n_{A_1'}}{V_T \mathrm{d}\tau} = n^p_{A_1'} \frac{\mathrm{d}N_p}{V_T \mathrm{d}\tau} + N_p \frac{\mathrm{d}n^p_{A_1'}}{V_T \mathrm{d}\tau}. \tag{I.3.30}$$

Deoarece

$$n^p_{A_1'} = \frac{m^p_{A_1'}}{M_{A_1'}} = \bar{\rho}_{A_1'} v_p; \qquad n_{A_1'} = \bar{\rho}_{A_1'} V_{\square_n}.$$

Ecuaţia (I.3.30) poate fi scrisă sub forma:

$$\bar{\rho}_{A_1'} \frac{\mathrm{d}V_{\square_n}}{V_T \mathrm{d}\tau} = \bar{\rho}_{A_1'} v_p \frac{\mathrm{d}N_p}{V_T \mathrm{d}\tau} + N_p \cdot \bar{\rho}_{A_1'} \frac{\mathrm{d}v_p}{V_T \mathrm{d}\tau}. \tag{I.3.31}$$

Dacă se notează fracţia de volum a fazei noi cu

$$v_{\square_n} = \frac{V_{\square_n}}{V_T},$$

şi se ţine seama că:

$$\begin{aligned} V_T &= V_{\square_m} + V_{\square_n} = V_{\square_m} + v_{\square_n} V_T, \\ V_T &= \frac{V_{\square_m}}{1 - v_{\square_n}}, \end{aligned} \tag{I.3.32}$$

ecuaţia (I.3.31) capătă forma:

$$\frac{dv_{\square_n}}{d\tau} = (1 - v_{\square_n})\, v_p \frac{dN}{V_{\square_m} d\tau} + (1 - v_{\square_n})\, N_p \frac{dv_p}{V_{\square_m} d\tau},$$

sau:

$$\frac{1}{(1-v_{\square_n})} \frac{dv_{\square_n}}{d\tau} = v_p \frac{dN}{V_{\square_m} d\tau} + N_p \frac{dv_p}{V_{\square_m} d\tau}. \qquad (I.3.33)$$

Această ecuaţie, în care primul termen din dreapta se referă la viteza de formare a germenilor şi cel de al doilea la viteza de creştere, reprezintă modelul macrocinetic combinat formare şi creştere de germeni. La desfăşurarea procesului după acest model macrocinetic se formează soluţii cu suprasaturaţie relativ mare dacă viteza de reacţie este mai mare ca aceea de formare a germenilor.

În condiţiile $r_{am} \ll r_{rg}$ nu se mai poate forma amestecul molecular al reactanţilor în volum, reacţia desfăşurîndu-se la contactul dintre fazele reactant. Procesul se va desfăşura după modelul macrocinetic transfer de reactanţi. Se poate presupune că un astfel de model este similar celui corespunzător din cadrul procesului chimic tip amestecare moleculară-reacţie. Suprasaturaţia pe suprafaţa de separare dintre fazele reactant, sau într-o zonă situată de o parte şi de alta a acestei suprafeţe depinde, ca şi în cazul precedent, numai de raportul dintre viteza de reacţie şi viteza formării germenilor.

3.5.3. Descrierea matematică a procesului

3.5.3.1. Probleme generale

Descrierea matematică a procesului depinde, nu numai de modelul macrocinetic, regimul termic şi regimul hidrodinamic, ci şi de etapa în care se desfăşoară un astfel de proces. Pentru simplificare, ţinînd seama de stadiul actual al cunoaşterii cantitative a procesului, se va lua în consideraţie, în cele ce urmează, numai regimul izoterm şi curgerea ideală a fazei fluide continue. De asemenea, se presupune o singură reacţie şi $\Delta V^* = 0$.

3.5.3.2. Descrierea matematică a procesului la desfăşurarea lui în trei etape

În prima etapă procesul se comportă ca proces tip amestecare moleculară-reacţie chimică. Descrierea matematică a acestuia din urmă este, aşa dar şi aceea a primei etape de desfăşurare a procesului tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni. În cea de a doua etapă procesul se desfăşoară după modelul macrocinetic formare de germeni în volum. În tot timpul desfăşurării acestei etape nu se modifică con-

centraţia produsului de reacţie A_1'. Pentru descrierea matematică este necesar să se facă apel, în primul rînd, la ecuaţia bilanţului produsului de reacţie (I.3.29). Se poate presupune că în etapa de inducţie, deşi sfîrşitul acesteia se apreciază obişnuit prin apariţia macroparticulelor vizibile, nu are loc procesul macroscopic de creştere. Pe această bază ecuaţia (I.3.29) poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{dn_{A_1'}}{V_{[]_m}\,d\tau} = n^p_{A_1'}\frac{dN_p}{V_{[]_m}\,d\tau} = n^p_{A_1'}\,w_3. \qquad (I.3.34)$$

Ţinînd seama de ecuaţia (I.3.32) această ecuaţie poate fi scrisă şi sub forma:

$$\frac{1}{1-v_{[]_n}}\frac{dv_{[]_n}}{d\tau} = v_p \cdot w_3.$$

Dacă se presupune, pe baza faptului că suprasaturaţia rămîne constantă, că w_3 este şi ea o mărime constantă, prin integrare în limitele $\tau = 0$, $V_{[]_n} = 0$ şi $\tau = \tau_{ind}$ $V_{[]_n} = V^{ind}_{[]_n}$ se obţine:

$$\tau_{ind} = \frac{1}{v_p \cdot w_3}\ln\frac{1}{1-v^{ind}_{[]_n}},$$

sau:

$$v_p \cdot w_3 \cdot \tau_{ind} = -\ln(1-v_{[]_n}),$$

sau:

$$\ln\tau_{ind} = -\ln w_3 - \ln(1-v_{[]_n}) - \ln v_p.$$

Deoarece

$$w_3 = e^{-\frac{A\sigma^3}{T^3\ln^2\gamma_s}},$$

rezultă:

$$\ln\tau_{ind} = \frac{A\sigma^3}{T^3\ln^2\gamma_s} - \ln v_p(1-v_{[]_n}). \qquad (I.3.35)$$

Pentru anumite valori v_p şi $v_{[]_n}$ ecuaţia (I.3.35) poate fi scrisă sub forma:

$$\lg\tau_{ind} = C + \frac{A\sigma^3}{T^3\lg^2\gamma_s},$$

sau încă:

$$\lg\tau_{ind} = C + \frac{C_1}{\lg^2\gamma_s}. \qquad (I.3.36)$$

Mărimile C şi C_1, constante în absenţa impurităţilor la temperatură constantă şi la acelaşi regim hidrodinamic, se determină prin experimentare directă.

Scanned with OKEN Scanner

O relație de acest fel a fost stabilită și verificată în condițiile cristalizării. Pe o altă cale decît aceea indicată mai sus, C e p e l e v e t k i deduce o astfel de ecuație în 1939 și G i n d t și K e r n în 1963. În conformitate cu ecuația (I.3.36), $\lg \tau_{ind}$ trebuie să depindă liniar de $1/\lg^2 \gamma_s$. În figura I.3.43 sînt reprezentate, după C e p e l e v e t k i, datele experimentale obți-

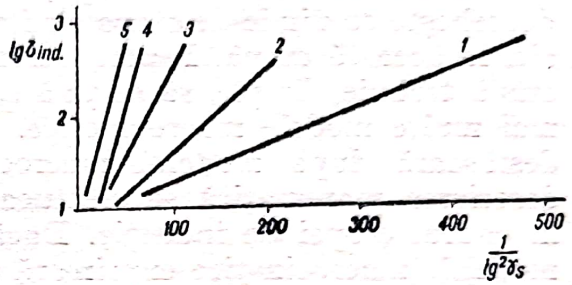


Fig. I.3.43 — Dependența dintre durata de inducție și suprasaturație la cristalizarea fosfatului monocalcic din acid fosforic.
1 — 333°K, 32% P_2O_5; *2* — 313°K, 32% P_2O_5; *3* — 313°K 41% P_2O_5; *4* — 293°K 32% P_2O_5; *5* — 313°K 5% P_2O_5.

nute la cristalizarea fosfatului monocalcic din acidul fosforic. Trebuie subliniat că cercetările efectuate pentru cunoașterea cantitativă a acestei etape, chiar în cazul cristalizării, nu pot fi considerate ca satisfăcătoare. Pe baze mai mult empirice s-au propus și ecuații de tipul:

$$\lg \tau_{ind} = K - B \lg \gamma_s, \tag{I.3.37}$$

$$\frac{C^{ss}_{A'_1} - C^{s}_{A_1}}{C^{s}_{A'_1}\sqrt{\tau_{ind}}} = const., \tag{I.3.38}$$

$$\frac{C^{ss}_{A'_1} - C^{s}_{A'_1}}{C^{s}_{A_1}} \tau_{ind} = const., \tag{I.3.39}$$

Se admite, în general, că durata de inducție scade cu creșterea temperaturii. De asemenea, se consideră că durata de inducție scade cu mărirea intensității de agitare.

Pentru descrierea matematică a celei de a treia etape se fac referiri numai la lucrarea lui R o g h i n s k i și T o d e s. Aceștia din urmă, prin integrarea ecuației (I.3.22) obține relația:

$$A\tau = \ln \frac{\sqrt{1 + \sqrt[3]{1 - \frac{S_a}{S_a^o}} + \sqrt[3]{\left(1 - \frac{S_a}{S_a^o}\right)^2}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{S_a}{S_a^o}}} + \sqrt{3}\left\{\operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt[3]{1 - \frac{S_a}{S_a^o}} + \frac{1}{2}}{\sqrt{\frac{3}{4}}} - \frac{\pi}{6}\right\},$$

$$A = 3\sqrt[3]{f \cdot \rho \cdot n_{A'_1}} \cdot K(S_a^o)^{2/3}, \text{ unde:} \tag{I.3.40}$$

f este coeficient de formă; $n_{A'_1}$ cantitatea de cristale formate în perioada de inducție, K constantă legată de transferul A'_1; S_a, S_a^o suprasaturația absolută în momentul final și inițial.

3.5.3.3. Descrierea matematică a procesului la desfăşurarea lui în două etape

Întrucît cea de a doua etapă, etapa de lichidare a suprasaturaţiei, nu se deosebeşte cu nimic de etapa similară din cazul precedent, nu se mai revine aici la această etapă. Pentru descrierea matematică a procesului în prima etapă trebuie, firește, să se ţină seama că acesta se poate desfăşura după mai multe modele macrocinetice. În cazul cînd, de exemplu, procesul se desfăşoară după modelul macrocinetic exprimat prin ecuaţia (I.3.28), descrierea matematică se efectuează pe o cale similară cu aceea tratată în cadrul etapei de inducţie. Dacă procesul se desfăşoară după unul din modelele macrocinetice exprimată prin ecuaţia (I.3.26) sau (I.3.27), pentru descrierea matematică se poate face apel la ecuaţiile corespunzătoare de bilanţ:

$$\frac{\mathrm{d}n_{A_1'}}{V\mathrm{d}\tau} = -r_{A_1'} = -\frac{S}{V}\bar{r}_{A_1'},$$

sau:

$$\frac{\mathrm{d}n_{A_1'}}{\mathrm{d}V\tau} = -q_{A_1'} = -\frac{S}{V}\bar{q}_{A_1'}.$$

Prin referire la reactorul discontinuu ideal sau continuu cu deplasare ideală, precum şi la reactorul cu amestecare ideală, ecuaţiile de bilanţ indicate se integrează în condiţiile deja cunoscute. Se admite firește, că în limitele de integrare date mărimea K sau K_T (I.3.25) rămîn constante. Pentru determinarea mărimii K_T se recurge obişnuit la modelarea fizică şi corelarea datelor prin intermediul ecuaţiilor criteriale. Există posibilitatea ca descrierea matematică să se efectueze prin intermediul modelului matematic al macroparticulei care creşte. Aşa de exemplu, în cazul cristalizării, s-ar putea efectua descrierea matematică prin intermediul modelului matematic al granulei. O astfel de posibilitate n-a fost însă încă verificată.

Pentru descrierea matematică a procesului care se desfăşoară după modelul macrocinetic combinat exprimat prin ecuaţia (I.3.33) este necesară, obişnuit, referirea la forma macroparticulei şi la semnificaţia mărimii τ. Astfel, în cazul macroparticulelor sferice, ecuaţia (I.3.33) poate fi adusă la forma:

$$\frac{\mathrm{d}v_{[]_n}}{(1-v_{[]_n})\,\mathrm{d}\tau} = \frac{4}{3}\pi r^3\frac{\mathrm{d}N_p}{V_{[]_m}\mathrm{d}\tau} + \frac{N_p}{V_{[]_m}}\cdot 4\pi r^2\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\tau} \qquad \text{(I.3.41)}$$

Deoarece, conform definiţiei:

$$\frac{\mathrm{d}N_p}{V_{[]_n}\mathrm{d}\tau} = w_3 \quad \text{şi} \quad \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\tau} = w_2,$$

ecuația (I.3.41) devine:

$$\frac{dv_{\square_n}}{(1-v_{\square_n})\,d\tau} = \frac{4}{3}\pi r^2 w_3 + \frac{N_p}{V_{\square_m}} 4\pi r^2 w_2 = 4\pi r^2 \left(\frac{w^3}{3} + \frac{N_p \cdot w_2}{V_{\square_m}}\right). \quad \text{(I.3.42)}$$

În condițiile suprasaturației constante se poate presupune că viteza de formare a germenilor în volum, ca și viteza de transformare-creștere sînt constante. Pe baza acestei presupuneri rezultă:

$$N_p = w_3 V_{\square_m} \tau; \quad r = w_2 \cdot \tau.$$

Ecuația (I.3.42) ajunge la forma:

$$\frac{dv_{\square_n}}{(1-v_{\square_n})\,d\tau} = \frac{16}{3}\pi w_2^3 \cdot w_3 \cdot \tau^3,$$

sau,

$$\frac{dv_{\square_n}}{(1-v_{\square_n})\,d\tau} = K_1 \cdot \tau^3. \quad \text{(I.3.43)}$$

Prin integrare, în condițiile

$$\tau = 0 \quad V_{\square_n} = 0; \qquad \tau = \tau \quad V_{\square_n} = V_{\square_n},$$

se obține relația:

$$-\ln(1-v_{\square_n}) = K\tau^4,$$

sau:

$$v_{\square_n} = 1 - e^{-K\tau^4}. \quad \text{(I.3.44)}$$

Mărimea τ înseamnă durata necesară pentru a atinge o anumită valoare și anume valoarea finală a fracției de volum a fazei noi $v^f_{\square_n}$. Într-un reactor continuu cu curgere ideală, indiferent de tip, pentru valoarea:

$$\tau = \frac{V_R}{V^o_\tau},$$

se va ajunge la o anumită valoare $v^f_{\square_n}$, care este mai mică sau egală cu fracția volumetrică maximă a fazei noi.

Ecuațiile (I.3.43) și (I.3.44), s-au verificat în cazul cristalizării. S-a stabilit că, în condițiile formării și creșterii macroparticulelor de fază solidă, prin modificarea ecuației (I.3.42) pe baza diferitelor condiții concrete se ajunge la relațiile:

Scanned with OKEN Scanner

— cristalele au forma de ace:

$$v_p = l; \quad w_2 = \frac{l}{\tau},$$

$$\frac{dv_{[]_n}}{(1 - v_{[]_n})\, d\tau} = 2 \cdot w_2 \cdot w_3 \cdot \tau; \quad v_{[]_n} = 1 - e^{-K_1 \tau^2},$$

— cristalele practic nu mai cresc:

$$\frac{dv_{[]_n}}{(1 - v_{[]_n})\, d\tau} = v_g w_3; \quad v_{[]_n} = 1 - e^{-K_1 \tau}.$$

3.6. ANALIZA PROCESULUI

3.6.1. Stabilirea etapelor, modelelor macrocinetice şi a metodei de descriere matematică

Procesul tip amestecare moleculară-reacţie chimică-formare şi creştere de germeni se poate desfăşura, cum s-a arătat, în trei sau în două etape principale. Fiecărei etape îi corespund anumite modele macrocinetice. Determinarea etapelor şi modelelor macrocinetice pentru cazurile concrete cere experimentarea la scară de laborator. Experimentările de acest fel, în cadrul acestui tip de procese chimice, sînt încă puţine ca număr. Din această cauză, descrierea matematică a proceselor din cadrul acestui tip poate fi considerată o problemă încă destul de dificilă.

Durata întregului proces, de la contactul iniţial dintre faze pînă la obţinerea de macroparticule dispersate în soluţia saturată, se determină ca sumă a duratelor etapelor după care se desfăşoară procesul. În cazul desfăşurării în trei etape se poate scrie:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3.$$

Durata corespunzătoare fiecărei etape se determină, în principiu, rezolvînd ecuaţiile care descriu matematic desfăşurarea procesului în etapa considerată. Metoda de descriere matematică este şi ea funcţie de etapă.

3.6.2. Tipuri de reactoare

Principalele tipuri de reactoare care pot fi folosite pentru efectuarea procesului tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni sînt aceleaşi ca şi pentru procesul tip amestecare moleculară-reacţie. Întrucît procesul se desfăşoară încă în etape, este necesar să se ia

în consideraţie totdeauna şi reactorul multiplu în alegerea reactorului necesar. Efectuarea unei etape într-un reactor separat este, în general, o necesitate; pot fi luate măsurile care să asigure desfăşurarea în condiţii optime a procesului în etapa dată. Astfel, în condiţiile desfăşurării procesului în trei etape, primul reactor se va concepe pentru a asigura desfăşurarea procesului sub forma tipului amestecare moleculară-reacţie, cel de al doilea reactor pentru a asigura cele mai bune condiţii pentru inducţie şi cel de al treilea pentru lichidarea suprasaturaţiei. Se poate lua în consideraţie şi un al patrulea reactor pentru a asigura condiţiile optime ale transformărilor pe care le suferă macroparticulele într-o soluţie saturată.

Alegerea tipului şi numărului de reactoare este însă o problemă, care trebuie să se rezolve şi funcţie de specificul fiecărui proces concret. Aşa de exemplu, în cazurile cînd amorsa influenţează formarea şi creşterea germenilor de fază solidă, este necesară recircularea cristalelor în etapa de inducţie şi, în special, în cea de lichidare a suprasaturaţiei. Trebuie de asemenea să se ţină seama că impurităţile pot influenţa puternic cinetica procesului în etapa de inducţie şi etapa de lichidare a suprasaturaţiei.

3.6.3. Mărimea macroparticulelor finale

Mărimea macroparticulelor finale constituie, de cele mai multe ori, o problemă principală în efectuarea procesului tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni. Aşa de exemplu, de mărimea granulelor solide obţinute în procesul de purificare a saramurei de sondă depinde separarea fazei solide din soluţia apoasă; de mărimea picăturilor de ceaţă, formate în linia de acid sulfuric, depinde eficienţa purificării speciale, etc. Din această cauză, problema mărimii macroparticulelor capătă prioritate faţă de aceea a productivităţii reactorului sau reactoarelor în care are loc procesul. Trebuie să se asigure în primul rînd mărimea necesară şi după aceasta, să se asigure şi condiţiile necesare pentru o productivitate ridicată.

Mărimea macroparticulelor fazei noi depinde, în esenţă, de valoarea suprasaturaţiei critice, la valori mari ale acesteia se obţin mulţi germeni şi, ca urmare, multe macroparticule cu dimensiuni mici. Rareori însă, în condiţiile industriale, o macroparticulă derivă dintr-un singur germen. De aceea, dimensiunile unei macroparticule depind şi de procesul de uniformizare a mărimii particulelor şi de procesul de aglomerare a macroparticulelor.

O deosebită importanţă are problema mărimii particulelor solide. De cele mai multe ori, macroparticulele finale sînt granule alcătuite dintr-un număr foarte mare de cristale. Procesul de concreştere, respectiv de aglomerare a cristalelor, joacă un rol însemnat. Din această cauză este necesară şi cunoaşterea aspectelor specifice şi ale proceselor de aglomerare, care însoţesc procesul tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni.

Scanned with OKEN Scanner

3.6.4. Regimul termic

Problemele regimului termic se rezolvă în funcţie de etapa luată în consideraţie, deoarece creşterea temperaturii influenţează puternic viteza proceselor de transformare şi în special viteza reacţiei; în general, la mărirea temperaturii creşte suprasaturaţia. La cercetarea influenţei temperaturii trebuie să se ţină seama, după formarea soluţiilor suprasaturate şi de procesul pur fizic de separare a fazei noi. Astfel, într-un proces de cristalizare, o răcire a soluţiei suprasaturate măreşte suprasaturaţia sau duce la atingerea suprasaturaţiei critice. În procesul de lichidare a suprasaturaţiei orice scădere bruscă de temperatură determină o creştere bruscă a vitezei de cristalizare.

În stabilirea temperaturii optime se va ţine, aşa dar, seama de etapă. În etapele în care are loc separarea fazei noi, metodica de determinare a temperaturii optime nu mai este aceea indicată în cadrul procesului tip amestecare moleculară-reacţie. Ori de cîte ori interesează mărimea macroparticulelor se va lua în consideraţie, în determinarea temperaturilor optime, influenţa temperaturii asupra suprasaturaţiei, urmărindu-se menţinerea în reactor a unei suprasaturaţii cît mai mici. Procesul de uniformizare a dimensiunilor macroparticulelor, ca şi procesul de aglomerare a macroparticulelor sînt şi ele influenţate de temperatură.

Cercetările pentru stabilirea metodelor de calcul a temperaturilor optime în reactorul în care se desfăşoară etapele cu apariţia şi separarea fazei noi, sînt încă puţine. Aceste cercetări sînt firește legate şi depind de cele consacrate modelării macrocinetice şi descrierii matematice a desfăşurării procesului.

3.6.5. Compoziţia iniţială

În procesul tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni problema compoziţiei iniţiale este destul de importantă. De compoziţia iniţială depinde, în largă măsură, desfăşurarea procesului în trei sau în două etape principale, valoarea suprasaturaţiei critice, etc. Aproape lipsesc din literatura de inginerie a proceselor chimice, cercetările consacrate determinării compoziţiei iniţiale optime.

În cazul folosirii amorselor, raportul dintre cantitatea acestora şi a masei de reacţie constituie o problemă care se poate rezolva doar pentru fiecare proces concret în parte. Elementele pentru generalizare sînt insuficiente.

Impurităţile, aşa cum s-a mai arătat, joacă un rol extrem de important în cadrul acestui tip de procese. S-ar putea chiar spune că este vorba de o importanţă, apropiată de aceea pe care o au impurităţile asupra catalizatorului.

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

Lucrări generale

1. Anosov, I. V. *Geometriia himiceskih diagramm dvoinîh sistem.* Izd. Akad. Nauk. SSSR, Moskva, 1959.
2. Berthon, R. *Représentation des équilibres de solubilités et utilisation des diagrammes.* Gauthier Villars et Comp, Paris, 1962.
3. Hamskii, V. E. *Kristallizația iz rostvorov.* Izd. Nauka, Leningrad, 1967.
4. Honigmann, B. *Gleichgewichts und Wachstumsformen von Kristallen.* Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1958.
5. Kaș karov, D. V. *Graficeskie rascetî solevîh sistem.* G. N. T. I. H. L, Moskva, 1960.
6. Matusevici, H. L. *Kristallizația iz rostvorov v himiceskoi promîșlenosti.* Izd. Himiia, Moskva, 1958.
7. Matz, G. *Kristallisation Grundlagen und Technik.* Springer Verlag, Berlin, 1961.

Publicații periodice

1. Abeg, F. C. ș. a. „A. I. Ch. E. Journal." 1968, vol. 14, **1**, pg. 118.
2. Amin, B. A., Larson, M. A. „Ind. and. Eng. Chem. Process Design and Develop." 1968, vol. 7, **1**, pg. 133.
3. Calistru, C. Leonte, C. „L'Ind. Chim. Belge." 1967, T—**32**, pg. 409.
4. Calistru, C. Leonte, C. „Bul. Inst. Politehnic Iași." 1968, Tom. XIV(XVIII), *f.* **1—2**, pg. 221.
5. Ciolan, I. „Chim. Ind. Génie Chimique." 1966, vol. 45, **6**, pg. 1381.
6. Denbigh, G. R. „Chem. Eng. Sci," 1966, vol. 21, **9**, pg. 739.
7. Gilbert, L. R. jr. „Ind. and Eng. Chem." Process Design and Develop. 1966, vol. 5, **4**, pg. 389.
8. Martinovo, S. N. „Jur. Prik. Him." 1968, vol. 41, **9**, pg. 2309 .
9. Perelman, M. F. „Dok. Akad. Nauk SSSR" 1960, **3**, pg. 131.
10. Savage, R. H. ș. a. „A. I. Ch. E. Journal." 1968, vol. 14, **2**, pg. 2.
11. Sohervin, M. B. ș. a. „A. I. Ch. E. Journal, 1967, vol. 13, **6**, pg. 1142.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 4

PROCESUL CHIMIC INDUSTRIAL TIP DIZOLVARE-REACȚIE

4.1. STRUCTURA PROCESULUI

Fazele reactant specifice procesului tip dizolvare-reacție sînt în totdeauna în stări de agregare diferite sau nemiscibile. Masa de reacție este, în cazul celor mai multe procese chimice industriale din cadrul acestui tip, bifazică. Ecuația caracteristică procesului capătă o formă care depinde de reactantul care se dizolvă. Luînd în considerație acest criteriu, procesele corespunzătoare tipului dizolvare-reacție se împart în trei grupe. Procesele din fiecare grupă se reprezintă, dacă se consideră cazul cel mai simplu și anume, cel corespunzător desfășurării unei singure reacții chimice,

$$\nu_{A_1} A_1 + \nu_{A_2} A_2 \rightarrow \nu_{A_1'} A_1'$$

prin următoarele ecuații caracteristice:

— *se dizolvă numai reactantul* A_1:

$$[A_1 + A_1'']_m + [A_2 + A_2'']_n \rightarrow [A_1' + A_2 + A_2'']_n + [A_1'']_m$$

— *se dizolvă numai reactantul* A_2:

$$[A_1 + A_1'']_m + [A_2 + A_2'']_n \rightarrow [A_1' + A_1 + A_1'']_m + [A_2'']_n$$

— *se dizolvă atît reactantul* A_1 *cît și reactantul* A_2:

$$[A_1 + A_1'']_m + [A_2 + A_2'']_n \rightarrow [A_1' + A_1 + A_1'']_m + [A_1' + A_2 + A_2'']_n$$

În cele ce urmează se va lua în considerație numai grupa proceselor corespunzătoare dizolvării reactantului A_1.

Natura, numărul și ordinea proceselor macroscopice elementare de transformare și transfer de masă sînt reprezentate în schema structurii de bază a procesului din figura I.4.1. După contactul dintre fazele reactant, particulele chimice ale reactantului A_1 trec prin faza m și ajung la suprafața de separare a fazei m și n. Pe această suprafață are loc dizolvarea reactantului

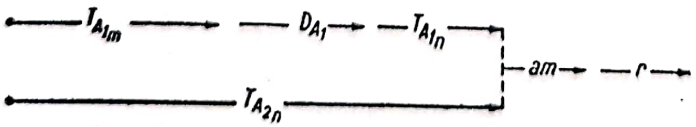


Fig. I.4.1 — Schema structurii de bază a procesului tip dizolvare-reacție.

A_1 și apoi transferul acestuia prin faza n, dacă reactantul A_1 poate forma după dizolvare un amestec molecular în volum cu reactantul A_2. Reacția chimică are loc în cadrul fazei n.

Fiecare dintre procesele de dizolvare și reacție chimică este însoțit de degajare sau de consum de căldură. Dacă fazele reactant au avut în momentul contactului aceeași temperatură, transferul de căldură în interiorul masei de reacție este determinat de căldura degajată sau consumată în cele două procese elementare menționate. Căldura degajată, de exemplu, în procesul de dizolvare se transferă de la suprafața de contact dintre faze către volumul fiecăreia din cele două faze. Modul de transfer al căldurii degajate în reacție depinde de locul în care va avea loc reacția, respectiv de mecanismul macrocinetic al proceselor de transformare și transfer de masă.

Procesele hidrodinamice specifice acestui tip de procese chimice depind de modelul hidrodinamic de contact al fazelor reactant. Există un număr destul de mare de modele hidrodinamice de contact între faze cu stări de agregare diferite sau nemiscibile. Dintre cele mai importante fac parte următoarele: modelul de contact cunoscut sub numele de stratul din materiale de umplutură, talerul, suspensia, pulverizarea, etc. Din punct de vedere al problemelor generale referitoare la descrierea matematică a procesului este utilă gruparea metodelor de contact în următoarele două categorii: contactul dintre fazele reactant continue și contactul dintre o fază reactant continuă și cealaltă dispersă. Deoarece fazele reactant au stări de agregare diferite ele pot circula în reactor nu numai în echicurent, ci și în contracurent.

4.2. STOICHIOMETRIA PROCESULUI

Masa de reacție inițială poate fi considerată ca amestecul mecanic al celor două faze reactant $[A_1 + A_1'']_m$ și $[A_2 + A_2'']_n$. Prin compoziția masei de reacție inițială se înțelege, așa dar, compoziția chimică a fiecărei faze și compoziția fazică a masei de reacție. Se poate scrie:

$$n^o_{[]_m},\ n^o_{[]_n},\ x^o_{[]_m},$$

și

$$n^o_{A_1[]_m},\ n^o_{A_1''[]_m},\ x^o_{A_1[]_m};\ n^o_{A_2[]_n},\ n^o_{A_2''[]_n},\ x^o_{A_2[]_n}.$$

Deoarece unul și același component nu se găsește decît într-o singură fază, nu este, practic, nevoie să se indice în mod special faza și compoziția chimică se va putea exprima prin intermediul notațiilor: $n^o_{A_1}$, $n^o_{A_1''}$, $n^o_{A_2}$, $n^o_{A_2''}$;

$$x^o_{A_1} = \frac{n^o_{A_1}}{n^o_{A_1} + n^o_{A_1''}};\qquad x^o_{A_2} = \frac{n^o_{A_2}}{n^o_{A_2} + n^o_{A_2''}}.$$

De aici:

$$n^o_{[]_m} = n^o_{A_1} + n^o_{A_1''}\ ; \quad n^o_{[]_n} = n^o_{A_2} + n^o_{A_2''}\ ;$$

$$x^o_{[]_m} = \frac{n^o_{[]_m}}{n^o_{[]_m} + n^o_{[]_n}}\ .$$

De asemenea:

$$n^o_T = n^o_{[]_m} + n^o_{[]_n} = n^o_{A_1} + n^o_{A_1''} + n^o_{A_2} + n^o_{A_2''}.$$

În cazul cel mai simplu, al unei singure ecuații stoichiometrice independente, se poate scrie:

$$\eta_{A_1} = \frac{n^o_{A_1} - n_{A_1}}{n^o_{A_1}} = \frac{n^o_{A_2} - n_{A_2}}{\frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} n^o_{A_1}} = \frac{n_{A_1}}{\frac{\nu_{A_1'}}{\nu_{A_1}} n^o_{A_1}} \qquad \text{(I.4.1)}$$

În cadrul procesului tip considerat, alături de reacția chimică are loc și un alt proces elementar de transformare și anume, procesul de dizolvare a reactantului A_1. Pentru a se putea exprima și compoziția fazică a masei de reacție este necesar să se definească și gradul de transformare corespunzător acestui proces:

$$\eta_{[]_m} = \frac{n^o_{A_{1[]_m}} - n_{A_{1[]_m}}}{n^o_{A_{1[]m}}} = \frac{n^o_{[]_m} x^o_{A_{1[]_m}} - n_{[]_m} x_{A_{1[]_m}}}{n^o_{[]_m} x^o_{A_{1[]_m}}}. \qquad \text{(I.4.2)}$$

În cazurile cînd faza m este pură sau solidă se poate lua în considerație relația:

$$x^o_{A_{1[]_m}} = x_{A_{1[]_m}}$$

și, ca urmare, ecuația (I.4.2) poate fi scrisă sub forma:

$$\eta_{[]_m} = \frac{n^o_{[]_m} - n_{[]_m}}{n^o_{[]_m}} = \frac{m^o_{[]_m} - m_{[]_m}}{m^o_{[]_m}} = \frac{V^o_{[]_m} - V_{[]_m}}{V^o_{[]_m}}. \qquad \text{(I.4.3)}$$

Dacă faza m este dispersată în macroparticule sferice cu aceleași dimensiuni, atunci, conform cu notațiile din figura I.4.2. *a*, se poate scrie:

$$\eta_{[]_m} = \frac{R^3 - r^3}{R^3} = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3.$$

Scanned with OKEN Scanner

Raza macroparticulei la un moment oarecare (r) se va exprima prin intermediul relației:

$$r = R\left(1 - \eta_{\square_m}\right)^{1/3}. \qquad \text{(I.4.4.)}$$

În cazul cînd faza m are formă prismatică, conform cu notațiile din figura 1.4.2. b, ecuația (I.4.3) devine:

$$\eta_{\square_m} = \frac{Sh - S(h - x)}{Sh} = \frac{x}{h}.$$

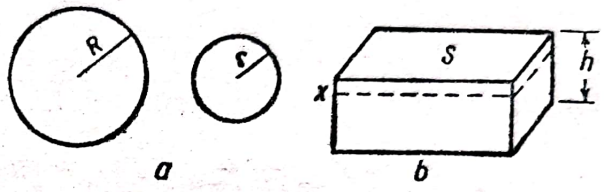


Fig. I.4.2 — Forme geometrice referitoare la faza m.

Grosimea plăcii la un moment oarecare (h-x) este dată prin ecuația:

$$h - x = h\left(1 - \eta_{\square_m}\right).$$

În conformitate cu ecuațiile (I.4.1) și (I.4.2) compoziția chimică și fazică a masei de reacție la un moment oarecare se va exprima prin intermediul următoarelor relații:

$$n_{A_1} = n^o_{A_1} - n^o_{A_1}\eta_{A_1}; \quad n_{A_2} = n^o_{A_2} - \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} n^o_{A_1}\eta_{A_1};$$

$$n_{A'_1} = \frac{\nu_{A'_1}}{\nu_{A_1}} n^o_{A_1}\eta_{A_1}; \qquad \text{(I.4.5.)}$$

$$n_{A_{1\square_m}} = n^o_{A_{1\square_m}} - n^o_{A_{1\square_m}}\eta_{\square_m} = n^o_{A_1}\left(1 - \eta_{\square_m}\right);$$

$$n_{A_{1\square_n}} = n_{A_1} - n_{A_{1\square_m}} = n^o_{A_1}\eta_{\square_m} - n^o_{A_1}\eta_{A_1}.$$

Pe baza acestor relații se poate scrie:

$$n_T = n_{A_1} + n_{A_2} + n_{A'_1} + n_{A''_1}\, n_{A''_2},$$

$$n_{A''_1} = n^o_{A''_1}; \qquad n_{A''_2} = n^o_{A''_2},$$

$$n_T = n_{A_1} + n_{A_2} + n_{A'_1} + n^o_{A''_1} + n^o_{A''_2} =$$

$$= n^o_T\left[1 + \frac{\nu_{A'_1} - (\nu_{A_1} + \nu_{A_2})}{\nu_{A_1}} x^o_{A_1}\eta_{A_1}\right].$$

Pe baza acestor ecuaţii şi a ecuaţiei caracteristice se pot scrie ecuaţiile de bilanţ ale fazelor:

$$n_{[]_m} = n_{A_{1[]_m}} + n^o_{A''_1} = n^o_{[]_m}\left(1 - x^o_{A_1}\eta_{[\ m}\right), \tag{I.4.6}$$

$$n_{[]_n} = n_{A_{1[]_n}} + n_{A_2} + n_{A'_1} + n_{A''_2} =$$

$$= n^o_{[]_n}\left[1 + \frac{n^o_{[]_m}}{n^o_{[]_n}} x^o_{A_1}\left(\eta_{[]_m} + \frac{\nu_{A'_1} - (\nu_{A_1} + \nu_{A_2})}{\nu_{A_1}}\eta_{A_1}\right)\right]. \tag{I.4.7.}$$

Bilanţul total este redat prin relaţia:

$$n_T = n_{[]_m} + n_{[]_n} = n_{A_1} + n_{A_2} + n_{A'_1} + n_{A''_1} + n_{A''_2} =$$

$$= n^o_T\left[1 + \frac{\nu_{A'_1} - (\nu_{A_1} + \nu_{A_2})}{\nu_{A_1}} x^o_{A_1}\eta_{A_1}\right]. \tag{I.4.8.}$$

Compoziţia fazică a masei de reacţie exprimată în fracţii molare este dată prin relaţia:

$$x_{[]_m} = \frac{n_{[]_m}}{n_T} = \frac{x^o_{A_1}\left(1 - \eta_{[]_m}\right)}{1 + \frac{\nu_{A'_1} - (\nu_{A_1} + \nu_{A_2})}{\nu_{A_1}} x^o_{A_1}\eta_{A_1}}. \tag{I.4.9.}$$

Compoziţia chimică a fiecărei faze se exprimă prin intermediul ecuaţiilor de bilanţ ale componentelor sau, de exemplu, ale fracţiilor molare. Pentru faza m aceste ecuaţii au forma:

$$n_{A_{1[]_m}} = n^o_{A_1}\left(1 - \eta_{[]_m}\right); \quad n_{A''_1} = n^o_{A''_1}, \tag{I.4.10}$$

$$x_{A_{1[]_m}} = \frac{n_{A_{1[]_m}}}{n_{[]_m}} = \frac{x^o_{A_1}\left(1 - \eta_{[]_m}\right)}{1 - x^o_{A_1}\eta_{[]_m}}. \tag{I.4.11.}$$

Pentru faza n se obţin relaţiile:

$$n_{A_{1[]_n}} = n^o_{A_1}\left(\eta_{[]_m} - \eta_{A_1}\right); \quad n_{A_{2[]_n}} = n_{A_2} = n^o_{A_2} - \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} n^o_{A_1}\eta_{A_1},$$

$$n_{A'_{1[]_n}} = n_{A'_1} = \frac{\nu_{A'_1}}{\nu_{A_1}} n^o_{A_1}\eta_{A_1}; \quad n_{A''_{2[]_n}} = n^o_{A''_2}. \tag{I.4.12}$$

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea:

$$x_{A_1\square_n} = \frac{n_{A_1\square_n}}{n_{\square_n}} = \frac{x^o_{A_1\square_m}\left(\eta_{\square_m} - \eta_{A_1}\right)}{1 + \dot{x}_{\square_m} x^o_{A_1}\left[\eta_{\square_m} + \frac{\nu_{A'_1} - \left(\nu_{A_1} + \nu_{A_2}\right)}{\nu_{A_1}}\eta_{A_1}\right]}; \qquad \text{(I.4.13)}$$

$$x_{A'_1\square_n} = \frac{n_{A'_1}}{n_{\square_n}} = \frac{x^o_{A_1\square_n}\frac{\nu_{A'_1}}{\nu_{A_1}}\cdot\eta_{A_1}}{1 + \dot{x}_{\square_m} x^o_{A_1}\left[\eta_{\square_m} + \frac{\nu_{A'_1} - \left(\nu_{A_1} + \nu_{A_2}\right)}{\nu_{A_1}}\eta_{A_1}\right]}; \qquad \text{(I.4.14)}$$

$$x_{A_2\square_n} = \frac{n_{A_2\square_n}}{n_{\square_n}} = \frac{x^o_{A_2} - \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}}\dot{x}_{\square_m} x^o_{A_1}\eta_{A_1}}{1 + \dot{x}_{\square_m} x^o_{A_1}\left[\eta_{\square_m} + \frac{\nu_{A'_1} - \left(\nu_{A_1} + \nu_{A_2}\right)}{\nu_{A_1}}\eta_{A_1}\right]}. \qquad \text{(I.4.15)}$$

Mărimea $\dot{x}_{\square_m}$, din ecuațiile (I.4.13), (I.4.14) și (I.4.15), este raportul molar al fazelor:

$$\dot{x}_{\square_m} = \frac{n_{\square_m}}{n_{\square_n}}.$$

Se poate întocmi și de această dată, înainte de a se trece la valori numerice, tabelul general al bilanțului de materiale în reactor, similar tabelului I.2.1. Bilanțul termic se întocmește ca și în cazul procesului tip amestecare moleculară-reacție; de această dată, se întocmește însă bilanțul și pentru fiecare din fazele care alcătuiesc masa de reacție.

4.3. CARACTERIZAREA FAZELOR REACTANT ȘI A MASEI DE REACȚIE LA UN MOMENT OARECARE

Masa de reacție specifică acestui proces este obișnuit bifazică. În acest cadru pot exista cazurile: ambele faze continui, o fază continuă și una dispersă, fazele dispersate reciproc una cu cealaltă. Faza în care se găsește inițial reactantul, care se dizolvă, dispare dacă este formată numai din acest reactant, iar în caz contrar se micșorează pînă la nivelul inertelor. Pentru desfășurarea procesului chimic are firește o mare importanță suprafața de contact dintre faze, formele și vitezele macroparticulelor fazei disperse. Acest fel de probleme se tratează în cadrul modelelor hidrodinamice de contact între faze.

Scanned with OKEN Scanner

4.4. CERCETAREA TERMODINAMICĂ

4.4.1. Proprietăţi

S-a arătat că masa de reacţie este obişnuit bifazică. O proprietate termodinamică a acesteia, în cazul cînd fazele sînt continui sau macroparticulele fazei disperse suficient de mari, se calculează, dacă este necesar, prin intermediul aditivităţii:

$$Z = X_{[]_m} Z_{[]_m} + (1 - X_{[]_m}) Z_{[]_n},$$

$Z_{[]_m}$, $Z_{[]_n}$ reprezintă proprietatea referitoare la faza m şi la faza n, care se determină şi se corelează aşa cum s-a arătat deja în cadrul procesului tip amestecare moleculară-reacţie.

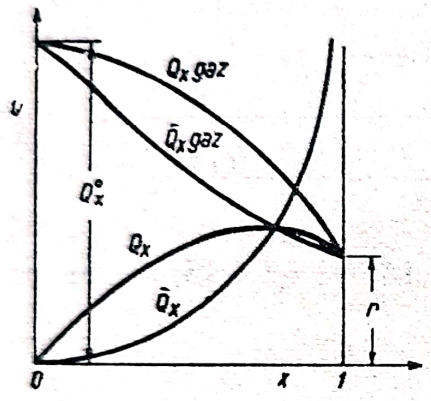


Fig. I.4.3 — Variaţia efectului termic cu compoziţia în procesul absorbţiei. Q_x° *gaz* — căldura integrală de dizolvare pentru soluţii de diluare infinită; r — căldura de condensare.

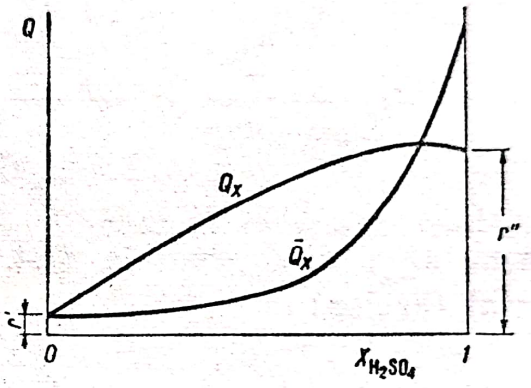


Fig. I.4 4 — Variaţia efectului termic în procesul absorbţiei apei în soluţie de acid sulfuric. Q — căldură de dizolvare; Qx, $\bar{Q}x$ — căldura integrală şi parţială de dizolvare a vaporilor de apă în acid; r', r'' — căldurile de condensare.

Procesele elementare de transformare, dizolvarea şi reacţia, sînt însoţite obişnuit de efecte termice care nu pot fi neglijate. În cazul proceselor industriale anorganice, care fac parte din procesele tip dizolvare — reacţie, există suficiente date experimentale pentru ca efectul termic să fie calculat prin intermediul entalpiei de formare a soluţiilor prin dizolvare sau prin dizolvare şi reacţie. Diagramele entalpie de formare-compoziţie, specifice acestui tip de procese, se deosebesc de cele specifice procesului tip amestecare moleculară-reacţie prin existenţa şi a entalpiei transformării de fază. Astfel în figura I.4.3, este reprezentată variaţia efectului termic cu compoziţia la dizolvarea unui gaz în apă. Pe diagramă sînt trasate curbele căldurilor integrale (Qx) şi parţiale ($\bar{Q}x$) de diluare raportate la 1 mol soluţie şi curbele căldurilor integrale ($Q_{x\,gaz}$) şi parţiale ($\bar{Q}_{x\,gaz}$) de dizolvare raportate la 1 mol. component gazos. În figura I.4.4, este trasată o aceeaşi diagramă pentru procesul reprezentat prin ecuaţia caracteristică:

$$[H_2O + A'']_g + [H_2SO_4 + H_2O]_l \rightarrow [H_2SO_4 + H_2O]_l + [A'']_g$$

Diagramele de tipul celor menționate se construiesc pe baza datelor experimentale asupra căldurilor integrale de absorbție. Căldurile parțiale și intermediare se determină prin intermediul calculelor grafice, după metodele specificate în cadrul proceselor tip amestecare moleculară-reacție. Construcția și specificul acestor diagrame se deduc ușor pe baza figurilor de mai sus. În cazul cînd $x = 0$, conform figurei I.4.3, căldura integrală raportată la 1 mol de component gazos este tocmai căldura de diluare infinită a acestuia ($Q^{\circ}_{x\,gaz}$), iar în cazul cînd $x = 1$, căldura integrală devine căldura de condensare a componentului gaz. În cazul cînd $x = 0$, conform figurii I.4.4, căldura integrală devine căldura de condensare a vaporilor de apă, iar în cazul cînd $x = 1$, căldura de formare a acidului sulfuric pur lichid.

4.4.2. Echilibrul termodinamic al procesului

Echilibrul procesului tip dizolvare-reacție, format din două procese de transformare de masă, se va referi la acestea și anume se va concretiza sub forma echilibrului reacției chimice și echilibrului procesului de dizolvare. Problemele echilibrului reacției chimice au ca punct de plecare constanta de echilibru de tipul:

$$Ka = \frac{a_{A_i'}^{\nu_{A_i'}}}{a_{A_1}^{\nu_{A_1}} \cdot a_{A_2}^{\nu_{A_2}}},$$

iar cele ale procesului dizolvării reactantului A_1 constanta de echilibru de tipul:

$$K_{A_1} = \frac{a_{A_1[]_n}}{a_{A_1[]_m}}.$$

Pentru determinarea valorilor numerice ale constantelor de echilibru se face apel și de data aceasta, la mărimile Kp și Kx. Aceste mărimi sînt funcții numai de temperatură și se calculează pe baza relațiilor termodinamice sau prin experimentarea directă. Corelarea datelor experimentale se efectuează obișnuit prin intermediul ecuațiilor empirice de tipul:

$$\lg K_{A_1} = A - \frac{B}{T}.$$

Se indică valorile numerice A și B, specificîndu-se condițiile în care aceste valori au valabilitate.

Calculul constantei echilibrului de reacție prin intermediul relațiilor generale din termodinamică a fost deja reamintit în cadrul procesului tip

amestecare moleculară-reacţie. În ceea ce priveşte calculul constantei echilibrului procesului elementar de dizolvare se reamintesc aici cîteva aspecte.

În cazul echilibrului lichid-vapori, dacă faza gazoasă este un gaz ideal şi faza lichidă o soluţie apoasă ideală, sînt valabile relaţiile care exprimă legea Henry,

$$x_{A_i} = K_{A_i} p_{A_i},$$

şi legea Raoult;:

$$p_{H_2O} = p^{\circ}_{H_2O} x_{H_2O}.$$

Mărimile K_{A_i} şi $p^{\circ}_{H_2O}$ sînt funcţii numai de temperatură. Valorile lor numerice se determină experimental pentru fiecare component A_i şi se tabelează în condiţii standard. Pentru calculul variaţiei valorilor numerice $p^{\circ}_{A_i}$ cu temperatura, se face apel la ecuaţia Clausius-Clapeyron, care descrie echilibrul a două faze într-un sistem cu un singur component:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_e = \frac{\Delta H}{T \Delta V}. \qquad \text{(I.4.16)}$$

Aşa cum se ştie, dacă se neglijează volumul fazei condensate şi se presupune că vaporii se supun legii gazelor perfecte, ecuaţia (I.4.16) capătă forma:

$$\mathrm{d}\ln P = \frac{\Delta H}{RT^2}\mathrm{d}T.$$

Pentru un interval relativ îngust de temperatură se consideră $\Delta H = ct$ şi prin integrare se obţine relaţia:

$$\lg P = -\frac{\Delta H}{4{,}575\, T} + \text{constant}. \qquad \text{(I.4.17.)}$$

De aici relaţia de corelare:

$$\lg P = A - \frac{B}{T}.$$

Pentru a se mări intervalul de temperatură, în care este valabilă relaţia empirică, aceasta din urmă a căpătat diferite forme:

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B \lg T + CT + \ldots;$$

$$\lg P = A - \frac{B}{C + (T - 273)};$$

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT.$$

Ecuația Clausius-Clapeyron se poate extinde și în cazul sistemelor cu mai multe componente, dar cu compoziția constantă. De această dată, în locul ecuației (I.4.17) se obține ecuația similară:

$$\lg P_{A_i} = -\frac{(\Delta H)_{A_i}}{4{,}575\,T} + \text{constant},$$

ΔH este entalpia corespunzătoare transformării stării de agregare, iar $(\Delta H)_{A_i}$ — entalpia diferențială de dizolvare a componentului A_i.

Corelarea datelor experimentale în cazul echilibrului solid-lichid, solidul fiind o combinație anorganică, se face obișnuit prin intermediul produsului de solubilitate:

$$\lg P_s = \frac{A}{T} + B.$$

În așa numitele „Îndrumătoare de săruri" există suficiente date pentru concretizarea ecuațiilor empirice de acest tip.

Dacă se presupune că fiecare coeficient stoichiometric este egal cu unitatea și că se poate exprima, în cadrul unor condiții date, constanta echilibrului chimic prin:

$$K_x = \frac{X_{A_1'}}{X_{A_1} X_{A_2}},$$

și constanta echilibrului lichid-vapori prin:

$$K_{A_1} = \frac{X_{A_1}}{P_{A_1}},$$

rezultă:

$$p_{A_1} = \frac{X_{A_1'}}{K_{A_1} \cdot K_x \cdot X_{A_2}} \qquad \text{(I.4.18)}$$

Ecuația (I.4.18) poate servi pentru determinarea compoziției la echilibrul întregului proces tip dizolvare și reacție.

Pentru exemplificare se consideră procesul reprezentat prin ecuația caracteristică:

$$[NH_3 + A'' + H_2O]_g + [H_2O]_l \rightarrow [NH_4OH + NH_4^+ + OH^- + H_2O]_l + [NH_3 + A'']_g$$

Reacțiile care au loc se exprimă prin ecuațiile:

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH$$
$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Compoziția la echilibru procesului, dacă acesta are loc la presiunea atmosferică, este dată prin: p_{NH_3}; X_{H_2O}, X_{NH_4OH}, $X_{NH_4^+}$, X_{OH^-}, X_{NH_3}. Pentru calculul valorilor lor numerice se alcătuiește un sistem format din șase ecuații, corespunzător celor șase necunoscute care exprimă

compoziția la echilibru. Dintre cele șase ecuații fac parte, în primul rînd, ecuațiile care exprimă constantele echilibrelor chimice și echilibrului dizolvării amoniacului:

$$K_{(1)} = \frac{X_{NH_4OH}}{X_{NH_3} \cdot X_{H_2O}},$$

$$K_{(2)} = \frac{X_{NH_4^+} \cdot X_{OH^-}}{X_{NH_4OH}},$$

$$K_{NH_3} = \frac{X_{NH_3}}{p_{NH_3}}.$$

Celelalte trei ecuații pot fi scrise sub forma:

$$X_{NH_4^+} = X_{OH^-}$$

$$X_{NH_{3T}} = X_{NH_3} + X_{NH_4OH} + X_{NH_4^+}$$

$$X_{H_2O_T} = X_{H_2O} + X_{NH_4OH} + X_{OH^-}$$

Pe baza acestui sistem se poate calcula oricare din concentrațiile la echilibru. Astfel, concentrația amoniacului din faza inertelor, la atingerea echilibrului în întreg procesul, se va calcula aducînd sistemul sub forma ecuației:

$$K_{(1)} = \frac{\frac{1}{2}K_{(2)} + X^o_{NH_3} - p_{NH_3} \cdot K_{NH_3} - \sqrt{\frac{1}{4}K^2_{(2)} + K_{(2)}\left(X^o_{NH_3} - p_{NH_3}K_{NH_3}\right)}}{p_{NH_3} \cdot K_{NH_3}\left(X_{H_2O} - X^o_{NH_3} + p_{NH_3}K_{NH_3}\right)}.$$

De aici:

$$p_{NH_3} = K_{NH_3}\left(-a + \sqrt{a^2 + \frac{b}{K_{(1)}}}\right),$$

$$a = \frac{1}{2}\left(X^o_{H_2O} - X^o_{NH_3} - \frac{1}{K_1}\right); \quad b = \frac{K_{(2)}}{2} + X^o_{NH_3} - \sqrt{\frac{K^2_{(2)}}{4} + K_{(2)}X^o_{NH_3}\left(1 - \frac{K_{NH_3}}{X^o_{NH_3}}\right)}.$$

În cazul desfășurării procesului tip dizolvare și reacție la presiune, trebuie să se determine sau să se coreleze constanta echilibrului de dizolvare funcție de presiune și temperatură. În acest scop se poate face apel la ecuația C r i c e v s c h i - C a z a r n o v s c h i,

$$\ln \frac{f_{A_i}}{X_{A_i}} = \ln K^o_{A_i} + \frac{\overline{V}^{[]_l}_{A_i}}{RT}(P - p^o_{H_2O}). \qquad (I.4.19)$$

$K^o_{A_i} \cdot p^o_{H_2O}$ sînt funcții numai de temperatură. În condițiile în care $f_{A_i} = f^o_{A_i}$ și $p^o_{H_2O} = 0$ ecuația I.4.19 devine:

$$\ln \frac{f^o_{A_i}}{X_{A_i}} = \ln K^o_{A_i} + \frac{\overline{V}^{[]_l}_{A_i}}{RT} P.$$

Scanned with OKEN Scanner

Această ecuație stă la baza corelării datelor experimentale sub forma ecuației:

$$\ln \frac{f^{o}_{A_i}}{X_{A_i}} = \ln K^{o}_{A_i} + \frac{A}{RT} P.$$

Pe baza datelor experimentale se construiește dreapta respectivă în diagrama:

$$\lg \frac{f^{o}_{A_i}}{X_{A_i}} - P,$$

și se calculează grafic $K^{o}_{A_i}$ și A.

4.5. MACROCINETICA PROCESULUI

4.5.1. Descrierea matematică a procesului

Coexistența fazelor cere ca, alături de ecuațiile de bilanț ale componentelor, să se scrie și ecuațiile de bilanț ale fazelor. De asemenea, este necesar să se scrie pentru fiecare fază în parte ecuația bilanțului termic și ecuația bilanțului cantității de mișcare. În cazul considerat aici, reactantul A_1 este singurul care se dizolvă și ca atare, singurul component care poate trece dintr-o fază în alta. Acestui component îi corespund, conform celor arătate mai sus, două ecuații de bilanț:

$$\frac{\partial C_{A_{1[]_m}}}{\partial \tau} = - w_x \frac{\partial C_{A_{1[]_m}}}{\partial x} - \left(- q_{A_{1[]_m}}\right), \qquad \text{(I.4.20)}$$

și

$$\frac{\partial C_{A_{1[]_n}}}{\partial \tau} = - w_x \frac{\partial C_{A_{1[]_n}}}{\partial x} + C_{A_1}(- r_{A_1})\Delta V^{*} - \left(- r^{d}_{A_1}\right) - \left(- r^{ch}_{A_1}\right) - \left(- q_{A_{1[]_n}}\right). \qquad \text{(I.4.21)}$$

Ecuația de bilanț a reactantului A_1 în faza m reflectă faptul că, în această fază are loc numai transferul acestui component către suprafața de contact dintre faze.

În regim staționar există egalitate între densitatea de curent a reactantului A_1 transferat prin faza m, densitatea de curent a reactantului A_1 în procesul de dizolvare, densitatea de curent a reactan-

tului A_1 transferat prin faza n şi densitatea de curent a reactantului A_1 în reacţia chimică:

$$q_{A_{1[]_m}} = r^d_{A_1} = q_{A_{1[]_n}} = r^{ch}_{A_1}.$$

4.5.2. Modelarea macrocinetică

Pentru a efectua modelarea macrocinetică a acestui proces se compară, în primul rînd, viteza globală a proceselor care duc la amestecarea moleculară (r_{am}) cu viteza reacţiei chimice. Apoi, în al doilea rînd, se compară viteza globală a proceselor pe care le suferă numai reactantul $A_1(v_{A_1})$ cu viteză globală a proceselor pe care le suferă numai reactantul $A_2(v_{A_2})$. În cazul

$$r_{am} \gg r_{ch}$$

se formează amestecul molecular în volum, sub forma fazei intermediare $[A_1 + A_2 + A_2'']_n$. În fiecare punct macroscopic al acestei faze are loc reacţia chimică. Acestui mecanism macrocinetic îi corespunde un singur model şi anume modelul macrocinetic reacţie chimică. Acest model este exprimat prin ecuaţia cinetică a reacţiei în faza n:

$$-r_{A_{1[]_n}} = KC^m_{A_1}C^n_{A_2}. \qquad \text{(I.4.22)}$$

Un astfel de model se deosebeşte de cel similar întîlnit în cadrul procesului tip amestecare moleculară-reacţie, prin faptul că de această dată nu se ia în consideraţie întreaga masă de reacţie, ci numai faza n din aceasta.

În cazul

$$r_{am} \ll r_{ch}.$$

nu se mai poate forma amestecul molecular al reactanţilor în volum.

Mecanismul macrocinetic depinde de raportul mărimilor v_{A_1} şi v_{A_2}.

a) $v_{A_1} < v_{A_2}$.

În aceste condiţii nu are loc transferul reactantului A_1 prin faza n. Mecanismul macrocinetic al procesului se concretizează în forma indicată în schema din figura I.4.5. Reactantul A_1 se dizolvă la suprafaţa de contact dintre fazele reactant şi tot pe această suprafaţă are loc şi reacţia chimică. Aşa dar, de această dată, are loc o reacţie pe suprafaţă şi nu în volum. De la suprafaţa de reacţie, care coincide aici cu suprafaţa de

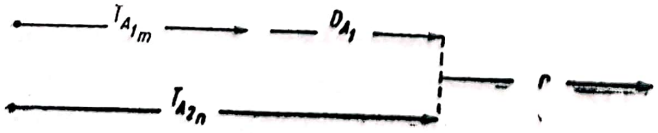


Fig. I.4.5 — Structura procesului în condiţiile $r_{am} \ll r_{ch}$ şi $v_{A_1} < v_{A_2}$.

contact dintre faze, are loc transferul produsului de reacție A_1' în interiorul fazei n. Acest din urmă proces n-a fost reprezentat în schema din figura I.4.5, deoarece rolul lui este neînsemnat în descrierea matematică.

Mecanismului macrocinetic reprezentat în figura I.4.5, îi pot corespunde trei modele macrocinetice și anume: modelul macrocinetic transfer A_1 prin faza m, modelul macrocinetic dizolvare A_1 și modelul macrocinetic rezultat prin combinarea acestora. Deoarece procesul de transfer al reactantului A_1 prin faza m se poate desfășura după mecanisme macrocinetice diferite, se va exprima ecuația lui cinetică sub forma cea mai generală. Modelul macrocinetic transfer se va exprima, așa dar, prin ecuația:

$$\bar{q}_{A_1} = K_{T_{A_{1[]_m}}} C_{A_{1[]_m}}. \tag{I.4.23}$$

Dacă reacția chimică I.4.1 ar fi reversibilă, ecuația I.4.23 s-ar scrie sub forma:

$$\bar{q}_{A_1} = K_{T_{A_{1[]_m}}} \left(C_{A_{1[]_m}} - C^e_{A_{1[]_m}} \right). \tag{I.4.24}$$

Mărimea $C^e_{A_{1[]_m}}$ este concentrația reactantului A_1 corespunzătoare echilibrului chimic.

Modelul macrocinetic dizolvare A_1 se va exprima prin ecuația cinetică a procesului macroscopic elementar de dizolvare. O astfel de ecuație cinetică este dată încă sub forme diferite. Cea mai simplă formă este aceea reprezentată prin ecuația:

$$-\bar{r}^d_{A_1} = KC_{A_{1[]_m}}$$

sau chiar

$$-\bar{r}^d_{A_1} = KC^n_{A_{1[]_m}} \tag{I.4.25}$$

Mărimea K este constanta vitezei procesului elementar de dizolvare și $C_{A_{1[]_m}}$ concentrația reactantului A_1 în faza m. Se poate considera că ecuația cinetică I.4.25 provine din ecuația cinetică de forma:

$$-\bar{r}^d_{A_1} = K_1 C_{A_{1[]_m}} - K_2 C_{A_{1[]_n}} \tag{I.4.26}$$

Întrucît viteza reacției chimice este mare în cazul considerat aici, concentrația reactantului A_1 în faza n este zero. Din această cauză modelul macrocinetic se reprezintă prin ecuația (I.4.25).

În condiții staționare de desfășurare a procesului, densitatea de curent a reactantului A_1 în procesul de transfer prin faza m fiind egală cu aceea din procesul de dizolvare, se poate scrie:

$$K_{T_{A_{1[]_m}}} \left(C^v_{A_{1[]_m}} - C^s_{A_{1[]_m}} \right) = KC^s_{A_{1[]_m}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

De aici:

$$C^s_{A_{1[]_m}} = \frac{K_{T_{A_{1[]_m}}}}{K + K_{T_{A_{1[]_m}}}} C^v_{A_{1[]_m}}$$

Introducînd mărimea $C^s_{A_{1[]_m}}$ în una din ecuaţiile cinetice ale procesului de transfer,

$$\bar{q}_{A_1} = K_{T_{A_{1[]_m}}} \left(C_{A_{1[]_m}} - C^s_{A_{1[]_m}} \right),$$

sau de dizolvare

$$-\bar{r}^d_{A_1} = K C^s_{A_{1[]_m}},$$

rezultă:

$$\bar{q}_{A_1} = (-r_{A_1})^d_{\bar{i}} = \frac{1}{\frac{1}{K} + \frac{1}{K_{T_{A_{1[]_m}}}}} C_{A_{1[]_m}}. \qquad \text{(I.4.27)}$$

Această ecuaţie reprezintă, pentru cazul cînd se exprimă cinetica dizolvării prin ecuaţia I.4.25, modelul macrocinetic combinat. Pentru valori foarte mari $K_{T_{A_{1[]_m}}}$ şi respectiv K, această ecuaţie se simplifică şi exprimă tocmai modelul macrocinetic dizolvare I.4.25 şi modelul macrocinetic transfer I.4.23.

b) $v_{A_1} > v_{A_2}$.

În aceste condiţii are loc transferul reactantului A_1 prin faza n, fără însă a putea forma amestecul molecular al reactanţilor în volum. Mecanismul macrocinetic corespunzător este reprezentat prin schema din figura I.4.6. După transferul prin faza m şi dizolvare la suprafaţa de contact dintre fazele reactant, reactantul A_1 se transferă prin faza n către supra-

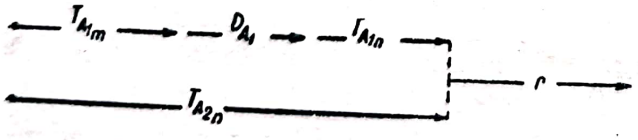


Fig. I.4.6 — Structura procesului în condiţiile $r_{am} \ll r_{ch}$ şi $v_{A_1} > v_{A_2}$.

faţa de reacţie. Aceasta din urmă este plasată în faza n şi, în general, poate fi considerată ca fiind paralelă cu suprafaţa de contact dintre faze şi plasată la distanţa x faţă de aceasta. Pe întreaga distanţă x nu se găsesc particulele chimice corespunzătoare reactantului A_2. Către suprafaţa de reacţie are loc şi transferul reactantului A_2, iar de la această suprafaţă în întreg volumul fazei n are loc şi transferul produsului de reacţie A'_1.

Mecanismului macrocinetic reprezentat în figura I.4.6, îi corespunde un singur model macrocinetic. Pentru a stabili ecuația acestui model se face apel la schema indicată în figura I.4.7, care reprezintă structura procesului într-o secțiune transversală a masei de reacție. În conformitate cu această schemă, ecuația modelului se va stabili luînd în considerație ecua-

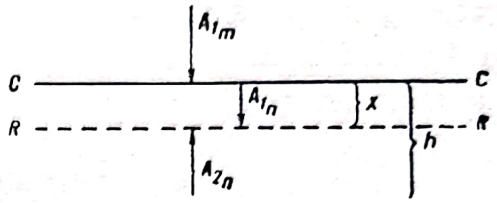


Fig. I.4.7 — Schema desfășurării proceselor elementare în condițiile: $r_{am} \ll r_{ch}$ și $v_{A_1} > v_{A_2}$.

țiile cinetice ale celor cinci procese elementare: transfer A_1 prin faza m, dizolvarea A_1, transfer A_1 prin faza n pe distanța x, reacția chimică și transfer A_2 prin faza n pe distanța h—x. Ecuația cinetică a acestui din urmă proces elementar este de forma:

$$-\bar{r}_{A_2} = \frac{h}{h-\mathrm{x}} K_{T_{A_{2[]_n}}} C_{A_2}. \qquad \text{(I.4.28)}$$

Concentrația reactantului A_2 pe suprafața de reacție $\left(C^s_{A_2}\right)$, este nulă, reacția fiind ireversibilă și desfășurîndu-se cu viteză mare. Ecuația cinetică a procesului de transfer al reactantului A_1 prin faza n pe distanța x are forma:

$$-\bar{r}_{A_1} = \frac{h}{\mathrm{x}} K_{T_{A_{1[]_n}}} C^c_{A_{1[]_n}}. \qquad \text{(I.4.29)}$$

Mărimea $C^c_{A_{1[]_n}}$ este concentrația reactantului A_1 la suprafața de contact dintre fazele reactant; mărimea $C^s_{A_{1[]_n}}$ adică concentrația pe suprafața de reacție s-a considerat nulă, ca și cazul reactantului A_2. Din ecuațiile (I.4.28) și (I.4.29), ținînd seama că

$$\bar{r} = \frac{\left(-\bar{r}_{A_1}\right)}{\nu_{A_1}} = \frac{\left(-\bar{r}_{A_2}\right)}{\nu_{A_2}},$$

rezultă:

$$h - \mathrm{x} = \frac{h}{\bar{r} \cdot \nu_{A_2}} \cdot K_{T_{A_{2[]_n}}} C_{A_2}; \quad \mathrm{x} = \frac{h}{\bar{r}\nu_{A_1}} K_{T_{A_{1[]_n}}} C^c_{A_{1[]_n}}.$$

De aici:

$$h = h - \mathrm{x} + \mathrm{x} = \frac{h}{\nu_{A_2}\bar{r}} K_{T_{A_{2[]_n}}} C_{A_2} + \frac{h}{\bar{r} \cdot \nu_{A_1}} K_{T_{A_{1[]_n}}} C^c_{A_{1[]_n}},$$

Scanned with OKEN Scanner

sau:

$$\bar{r} = \frac{K_{T_{A_{2n}}} C_{A_2}}{\nu_{A_2}} + \frac{K_{T_{A_{1[]_n}}}}{\nu_{A_1}} C^c_{A_{1[]_n}}. \qquad (I.4.30)$$

Deoarece $v_{A_1} > v_{A_2}$, se poate admite că procesul elementar de dizolvare ajunge la echilibru.

Ca urmare se poate scrie:

$$C^c_{A_{1[]_n}} = K_{A_1} C^c_{A_{1[]_m}}. \qquad (I.4.31)$$

Concentraţia reactantului A_1 la suprafaţa de contact $\left(C^c_{A_{1[]_m}}\right)$, este o mărime, care intră în ecuaţia cinetică a procesului de transfer a reactantului A_1 prin faza m:

$$\bar{r} = \frac{K_{T_{A_{1[]_m}}}}{\nu_{A_1}} \left(C_{A_{1[]_m}} - C^c_{A_1[]_m}\right)$$

De aici:

$$C^c_{A_{1[]_m}} = C_{A_{1[]_m}} - \frac{\nu_{A_1} \cdot \bar{r}}{K_{T_{A_{1[]_m}}}}$$

Introducînd această mărime în ecuaţia (I.4.31), se obţine:

$$C^c_{A_{1[]_n}} = K_{A_1} C_{A_{1[]_m}} - \nu_{A_1} \bar{r} \cdot \frac{K_{A_1}}{K_{T_{A_{1[]_m}}}} \qquad (I.4.32)$$

Prin combinarea ecuaţiei I.4.30 şi I.4.32 şi reînlocuirea mărimii $\bar{r}$ cu $-\bar{r}_{A_1}$ se obţine ecuaţia finală:

$$-\bar{r}_{A_1} = \frac{1}{\frac{1}{K_{A_1} \cdot K_{T_{A_{1[]_n}}}} + \frac{1}{K_{T_{A_{1[]_m}}}}} \left(C_{A_{1[]_m}} + \frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_2}} \frac{K_{T_{A_{2[]_n}}}}{K_{A_1} \cdot K_{T_{A_{1[]_n}}}} C_{\cdot} \right),$$

sau:

$$-\bar{r}_{A_1} = K_T \left(C_{A_{1[]_m}} + K_1 C_{A_2}\right). \qquad (I.4.33)$$

Această ecuaţie reprezintă unicul model macrocinetic al procesului care se desfăşoară în condiţiile $r_{am} \ll r_{ch}$ şi $v_{A_1} > v_{A_2}$, cînd există o singură reacţie chimică ireversibilă.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul

$$r_{am} \approx r_{ch},$$

se formează un amestec molecular al reactanților numai într-o zonă a fazei n, plasată în apropierea suprafeței de contact dintre faze. Dacă

$$v_{A_1} < v_{A_2},$$

concentrația reactantului A_2 în faza n, inclusiv în zona de reacție, este constantă spațial. În zonă variază spațial concentrația reactantului A_1 și aceea a produsului de reacție. Modelul macrocinetic va rezulta prin combinarea proceselor la care participă reactantul A_1: transfer prin faza m, dizolvare, transfer prin faza n și reacție. Pentru combinarea vitezelor acestor procese se poate presupune că acestea introduc în calea trecerii reactantului A_1 din faza m în faza n și a consumului său în această din urmă fază o serie de rezistențe. Aceste rezistențe se grupează pe fiecare din cele două faze și pe suprafața de contact dintre faze. În faza m rezistența se datorește numai transferului reactantului A_1 și rezistența este de forma $1/K_{T_{A_1[]_m}}$. Pe suprafața de contact are loc dizolvarea și rezistența este de forma $1/K_D$. În faza n au loc transferul reactantului A_1 și reacția chimică, rezistența putînd fi exprimată sub forma $1/K_{T_{A_1[]_n}} \cdot K_r$. Pe aceste baze, ecuația modelului macrocinetic poate fi scrisă, dacă se neglijează rezistența de dizolvare sub forma:

$$-\bar{r}_{A_1} = \frac{1}{\frac{1}{K_{T_{A_1[]_m}}} + \frac{1}{K_r K_{T_{A_1[]_n}}}} C_{A_1[]_m}, \qquad \text{(I.4.34)}$$

sau:

$$-\bar{r}_{A_1} = K' C_{A_1[]_m}.$$

În cazul cînd rezistența în faza n este cea mai mare, ecuația (I.4.34) se simplifică

$$-\bar{r}_{A_1} = K_r K_{T_{[]_n}} C_{A_1[]_m}.$$

Dacă

$$v_{A_1} > v_{A_2},$$

în zona de reacție variază spațial concentrația tuturor componentelor. Nu se cunoaște modelul macrocinetic corespunzător. Se poate totuși presupune că un astfel de model s-ar putea obține pe o aceeași cale, ținîndu-se seama că la rezistența în faza lichidă participă și transferul reactantului A_2 prin această fază.

Scanned with OKEN Scanner

4.5.3. Descrierea matematică pe baza modelelor macrocinetice

4.5.3.1. Aspecte generale

Ca şi în cazul celorlalte procese tip, descrierea matematică a procesului tip dizolvare — reacţie se poate face în funcţie de modelul macrocinetic, regimul termic şi hidrodinamic. În cele ce urmează se va trata descrierea matematică pentru principalele modele macrocinetice la desfăşurarea izotermă a procesului şi în condiţiile curgerii ideale a fiecăreia din fazele ce alcătuiesc masa de reacţie.

În aceste condiţii, descrierea matematică are la bază aşa numitele modele matematice ale reactoarelor ideale. Există posibilitatea ca, în cazul cînd masa de reacţie este formată prin dispersarea unei faze în cealaltă, să se facă apel la ceea ce se poate numi modelul matematic al macroparticulei sau, macroparticula fiind frecvent solidă, modelul matematic al granulei. Acest model se bazează pe noţiunea de element macrostructural definită (în cap. 1). Un asemenea element macrostructural se comportă ca şi punctul macroscopic în masa de reacţie monofazică. De aceea, se poate cerceta desfăşurarea procesului tip într-un singur element structural şi după aceea, conform celor indicate (în cap. 1), se trece la desfăşurarea procesului în întreg reactorul.

Modelul matematic al granulei porneşte de la forma specifică a bilanţului reactantului care o alcătuieşte

$$\frac{dn_{A[]_s}}{V d\tau} = -(-\dot{r}), \tag{I.4.35}$$

sau:

$$\frac{dn_{A[]_s}}{S d\tau} = -(-\dot{r}). \tag{I.4.36}$$

În cazul unei granule sferice, care în proces îşi micşorează continuu raza şi care se prezintă în figura I.4.8, ecuaţia (I.4.36) poate fi transformată.

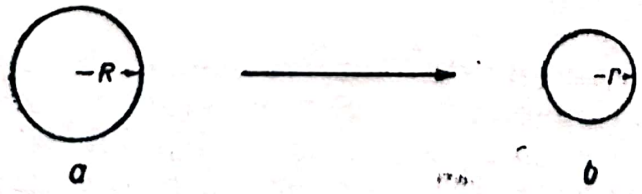


Fig. I.4.8 — Variaţia mărimii granulei în proces
a — granula iniţială; *b* — granula la un moment oarecare.

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece :

$$n_{A_{[]_s}} = \frac{m_{A_{[]_s}}}{M_A} = \frac{m_{[]_s}\,\bar{x}_{A_{[]_s}}}{M_A} = \frac{\rho_{[]_s}\,\bar{x}_{A_{[]_s}}}{M_A} \cdot V_{[]_s} = \rho^* V_{[]_s} = \frac{4}{3}\pi\rho^* r^3, \tag{I.4.37}$$

şi

$$S = 4\pi r^2, \qquad \mathrm{d}n_{A_{[]_s}} = 4\pi\rho^* r^2 \mathrm{d}r.$$

Ecuaţia (I.4.36) devine :

$$\rho^* \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\tau} = -(-\dot{r}). \tag{I.4.38}$$

Prin intermediul variabilei r, se poate trece la exprimarea ecuaţiei de bilanţ prin intermediul gradului de transformare, definit prin ecuaţia (I.4.14). În conformitate cu ecuaţia (I.4.15),

$$r = R\left(1 - \eta_{[]_m}\right)^{1/3}.$$

De aici :

$$\frac{\rho^* R}{3\left(1 - \eta_{[]_m}\right)^{2/3}} \frac{\mathrm{d}\eta_{[]_m}}{\mathrm{d}\tau} = -\dot{r}. \tag{I.4.39}$$

Ecuaţia (I.4.38) şi (I.4.39) reprezintă alături de ecuaţiile corespunzătoare integrate

$$\tau = -\rho^* \int_R^0 \frac{\mathrm{d}r}{(-\dot{r})},$$

$$\tau = \frac{\rho^* R}{3} \int_0^{\eta} \frac{\mathrm{d}\eta_{[]_m}}{\left(1 - \eta_{[]_m}\right)^{2/3}(-\dot{r})}. \tag{I.4.40}$$

modelul matematic al granulei cu sîmbure nereacţionat.

4.5.3.2. Descrierea matematică a procesului care se desfăşoară după modelul macrocinetic reacţie

Pentru descrierea matematică, în condiţiile fixate, se ia în consideraţie alături de modelul macrocinetic exprimat prin ecuaţia (I.4.23), modelul matematic al reactorului ideal pentru faza n :

$$\tau = C^o_{A_1[]_n} \int_0^{\eta} \frac{\mathrm{d}\eta_{A_1}}{(-r_{A_1})}. \tag{I.4.41}$$

$$\frac{V_{R[]_n}}{V^o_{\tau[]_n}} = C^o_{A_1[]_n} \int_o^{\eta} \frac{d\eta_{A_1}}{(-r_{A_1})}; \qquad (I.4.42)$$

$$\frac{V_{R[]n}}{V^o_{\tau[]_n}} = C^o_{A_1[]_n} \frac{\eta_{A_1}}{(-r_{A_1})}.$$

Mărimea $C^o_{A_1[]_n}$ reprezintă concentraţia reactantului A_1 în faza intermediară iniţială $[A_1 + A_2 + A''_2]_n$. Valoarea numerică poate fi găsită prin determinare experimentală directă sau prin intermediul mărimilor $n^o_{A_1}$, $n^o_{A_2}$ şi $n^o_{A''_2}$. Dacă se introduce fracţia de volum a fazei n în reactor:

$$\varepsilon = \frac{V_{R[]_n}}{V_R},$$

timpul spaţial referitor la faza n poate fi scris sub forma:

$$\tau = \frac{V_{R[]_n}}{V^o_{\tau[]_n}} = \frac{\varepsilon V_R}{V^o_{\tau[]_n}}.$$

Mărimea ε poate fi determinată prin experimentare directă, sau eventual printr-o metodă de calcul stabilită în cazul procesului concret. Dacă volumul fazei m finale poate fi neglijat, descrierea matematică nu se deosebeşte de aceea tratată în cadrul procesului tip amestecare moleculară-reacţie pentru acelaşi model macrocinetic. În cazul regimului adiabatic, sistemul de ecuaţii necesar pentru descrierea matematică se completează cu ecuaţia adiabatei. Dacă există abateri de la curgerea ideală, descrierea matematică va urma în principiu, calea indicată în cadrul procesului tip amestecare moleculară-reacţie.

4.5.3.3. Descrierea matematică a procesului care se desfăşoară după modelul macrocinetic transferul reactantului A_1 prin faza m

Ecuaţia bilanţului componentului A_1 în faza m, în care are loc numai transferul către suprafaţa de contact, are forma indicată în ecuaţia (I.4.20). În cazul procesului continuu staţionar această ecuaţie capătă forma:

$$W_x \frac{dC_{A_1[]_m}}{dx} = -\left(-q_{A_1[]_m}\right). \qquad (I,4.43.)$$

Scanned with OKEN Scanner

În cazul curgerii ideale

$$d\tau = \frac{dx}{w_x} = \frac{dV_R}{V_\tau^o},$$

ecuația (I.4.43) devine:

$$\frac{dC_{A_{1[]_m}}}{d\tau} = -\left(-q_{A_{1[]_m}}\right),$$

sau

$$\frac{dn_{A_{1[]_m}}}{Sd\tau} = -\left(-\bar{q}_{A_{1[]_m}}\right). \tag{I.4.44}$$

În conformitate cu modelul macrocinetic exprimat prin ecuația (I.4.23), se poate aduce ecuația (I.4.44.) la forma:

$$-\frac{dn_{A_{1[]_m}}}{Sd\tau} = K_{T_{A_{1[]_m}}} C_{A_{1[]_m}}. \tag{I.4.45}$$

Deoarece, conform ecuației (I.4.10) și considerînd $\Delta V^* = 0$

$$n_{A_{1[]_m}} = n^o_{A_1}(1 - \eta_{[]_m}),$$

și

$$C_{A_{1[]_m}} = C^o_{A_1}(1 - \eta_{[]_m}),$$

rezultă:

$$\frac{n^o_{A_1} d\eta_{[]_m}}{Sd\tau} = K_{T_{A_{1[]_m}}} C^o_{A_1}(1 - \eta_{[]_m}).$$

În cazul cînd S este o constantă, prin referire la modelul reactorului cu deplasare ideală și după integrare se obține:

$$\tau = \frac{(1-\varepsilon)V_R}{V^o_{\tau_{[]_m}}} = \frac{V^o_{[]_m}}{S \cdot K_{T_{A_{1[]_m}}}} \int_0^{\eta^f_{[]_m}} \frac{d\eta_{[]_m}}{1 - \eta_{[]_m}}.$$

Dacă timpul spațial este fixat, ecuația (I.4.45) poate fi scrisă sub forma:

$$-\frac{dn_{A_{1[]_m}}}{\tau dS} = K_{A_{1[]_m}} C_{A_{1[]_m}}. \tag{I.4.46}$$

Prin integrare se va obține:

$$S = \frac{V^o_{[]_m}}{\tau \cdot K_{T A_{1[]_m}}} \int_0^{\eta_{[]_m}} \frac{d\eta_{[]_m}}{1-\eta_{[]_m}}.$$

Ecuația (I.4.46) se poate integra și prin intermediul metodelor folosite în cazul procesului fizic de absorbție. Ea se aduce la forma:

$$\frac{dn_{A_{1[]_m}}}{\tau\, dS} = K'_T x_{A_{1[]_m}},$$

sau, dacă $n_{[]_m} \approx n^o_{[]_m}$ se poate scrie:

$$n^o_{[]_m} \frac{dx_{A_{1[]_m}}}{\tau\, dS} = K'_T x_{A_{1[]_m}}. \qquad \text{(I.4.47.)}$$

Ecuația de bilanț a componentului A_1 funcție de concentrația $x_{A_{1[]_m}}$ la intrarea și la ieșirea fazei m din reactor, este de forma:

$$n^C_{A_{1[]_m}} = n^o_{A_{1[]_m}} - n^f_{A_{1[]_m}} \simeq n^o_{[]_m}\left(x^o_{A_{1[]_m}} - x^f_{A_{1[]_m}}\right).$$

De aici:

$$\frac{n^C_{A_{1[]_m}}}{x^o_{A_{1[]_m}} - x^f_{A_{1[]_m}}} \cdot \frac{dx_{A_{1[]_m}}}{\tau\, dS} = K'_T x_{A_{1[]_m}}.$$

Prin integrare rezultă:

$$K'_T \tau S = \frac{n^C_{A_{1[]_m}}}{x^o_{A_{1[]_m}} - x^f_{A_{1[]_m}}} \int_{x^f_{A_{1[]_m}}}^{x^o_{A_{1[]_m}}} \frac{dx_{A_{1[]_m}}}{x_{A_{1[]_m}}},$$

sau:

$$n^C_{A_{1[]_m}} = K'_T \tau S \frac{x^o_{A_{1[]_m}} - x^f_{A_{1[]_m}}}{\int_{x^f_{A_{1[]_m}}}^{x^o_{A_{1[]_m}}} \frac{dx_{A_{1[]_m}}}{x_{A_{1[]_m}}}}.$$

Ecuația (I.4.47.) se poate aduce și la forma:

$$\frac{K'_T \tau \mathrm{d}S}{n^o_{[]_m}} = \frac{\mathrm{d}x_{A_{1[]_m}}}{x_{A_{1[]_m}}}.$$

Suprafața de contact către care are loc transferul poate fi exprimată printr-o ecuație empirică, care o leagă de înălțimea aparatului, de tipul:

$$\mathrm{d}S = A\mathrm{d}H. \tag{I.4.48}$$

Înlocuind și integrînd se obține:

$$H = \frac{n^o_{[]_m}}{K'_T \tau A} \int_{x^f_{A_{1[]_m}}}^{x^o_{A_{1[]_m}}} \frac{\mathrm{d}x_{A_{1[]_m}}}{x_{A_{1[]_m}}} = (IUT) \cdot (NUT) \tag{I.4.49.}$$

Produsul dintre cei doi termeni înseamnă produsul între înălțimea unității de transfer și numărul unității de transfer.

Mărimea $K_{T_{A_{1[]_m}}}$ depinde esențial, de modelul hidrodinamic de contact, după care se realizează procesul: strat fix, suspensie, taler etc. Pentru un anumit model hidrodinamic, $K_{T_{A_{1[]_m}}}$ se determină — obișnuit — pe cale experimentală într-un model fizic. Datele obținute se corelează ca ecuații criteriale mai mult sau mai puțin empirice. Problemele referitoare la stabilirea celei mai potrivite ecuații, pentru a exprima coeficientul de transfer în cazul fiecărui model hidrodinamic de contact, se tratează la cursul de utilaj și, ca urmare, nu sînt dezvoltate aici.

4.5.3.4. Descrierea matematică a procesului care se desfășoară după modelul macrocinetic dizolvare A_1

Pentru ilustrare se consideră că faza m este un solid dispersat într-o fază n fluidă. Dacă granulele au inițial aceeași mărime și curgerea lor într-un reactor continuu tubular este caracterizată prin ecuația (I.1.13), procesul poate fi descris prin intermediul modelului matematic al granulei. În acest scop, în ecuația (I.4.40) se introduce modelul macrocinetic exprimat, în

general, prin ecuaţia (I.4.25). În cazul considerat $C_{A_{1_{[]_m}}}$ fiind o constantă, ecuaţia (I.4.40) va căpăta forma:

$$\tau = \frac{\rho^* R}{3K_d} \int_0^{\eta} \frac{d\eta}{(1-\eta)^{2/3}}, \tag{I.4.50}$$

sau:

$$\tau = \frac{\rho^* R}{K_d} [1 - (1-\eta)^{1/3}]. \tag{I.4.51}$$

În cazul cînd $\eta = 1$, deci cînd întreaga granulă s-a dizolvat, se obţine:

$$\tau_o = \frac{\rho^* R}{K_d}. \tag{I.4.52}$$

τ_o este, aşa dar, timpul de consum al granulei fazei reactant solide.

4.5.3.5. Descrierea matematică a procesului care se desfăşoară după celelalte modele macrocinetice

În cazul modelului macrocinetic exprimat prin ecuaţia (I.4.27), al celui exprimat prin ecuaţia (I.4.33) sau (I. 4.34) se face apel la ecuaţia de bilanţ (I.4.44) şi se integrează ca şi în cazul modelului transfer A_1 prin faza m, prin referire la modelul matematic al reactorului cu deplasare ideală şi după aceleaşi metode.

4.6. ANALIZA PROCESULUI

Printre procesele chimice anorganice care fac parte din procesul tip dizolvare — reacţie se enumeră următoarele: descompunerea clorurii de amoniu în soluţie apoasă lichidă cu suspensie de var, absorbţia amoniacului în apă, absorbţia bioxidului de carbon în apă, în soluţii amoniacale, în soluţii fierbinţi de carbonat de potasiu, absorbţia trioxidului de sulf în soluţii apoase de acid sulfuric, absorbţia oxizilor de azot în apă cu formarea acidului azotic, etc. Cele mai frecvent întîlnite sînt procesele de separare a unui component valoros din faza gazoasă, sau purificarea diferitelor faze gazoase. Pentru realizarea acestor procese se folosesc coloane cu umplutură, cu peliculă lichidă în curgere, cu talere, cu pulverizare etc.

Cercetările efectuate pentru stabilirea modelelor macrocinetice şi respectiv a condiţiilor în care procesul industrial se desfăşoară după un anumit model macrocinetic sînt încă puţine la număr. Chiar la cercetarea unui

același proces, datorită multiplelor modele macrocinetice posibile se stabilesc concluzii diferite asupra formei ecuației pentru calcul. De multe ori datele cinetice experimentale se corelează sub forma ecuațiilor pur empirice. Se păstrează și în domeniul proceselor chimice de absorbție urmată de reacție, metodele de calcul a reactorului pe baza datelor de echilibru. Se poate totuși afirma că, în ultima vreme, se constată o creștere a numărului de cercetări de inginerie chimică, consacrate proceselor din cadrul tipului dizolvare-reacție.

Alegerea modului de contact dintre fazele reactant este o problemă care se rezolvă încă la nivelul procesului chimic concret. Există încă puține date care să reprezinte o generalizare la nivelul procesului tip dizolvare-reacție. O situație analoagă o au problemele referitoare la compoziția, presiunea și temperatura optimă în proces.

De multe ori compoziția chimică a uneia dintre faze este impusă. Problemele referitoare la compoziție, care trebuie rezolvate, sînt cele ale compoziției fazice inițiale și ale compoziției chimice a uneia dintre faze. De asemenea un rol important îl au problemele legate de compoziția chimică finală și, în speță, de concentrația finală a reactantului A_1 rămas în faza inertelor, precum și concentrația finală a produsului de reacție rezultat în faza n.

Presiunea este încă puțin folosită la realizarea industrială a proceselor anorganice din cadrul tipului dizolvare-reacție. În ultima vreme se răspîndesc procedeele la presiune pentru purificarea gazelor necesare sintezei amoniacului. Regimul termic folosit este mai puțin cel izoterm și mai mult cel adiabatic. Regimul izoterm poate fi realizat mai simplu în cazul coloanelor cu talere; fiecare taler poate fi prevăzut cu dispozitive pentru schimbul indirect de căldură. În cazul regimului adiabatic este necesară conceperea reactorului ca reactor multiplu sau cu etaje, care să asigure realizarea răcirii intermediare.

Bibliografie

Lucrări generale

1. Aris, R. *The Optimal Design of Chemical Reactors*. Academic Press, New York, 1961.
2. Astarita, G. *Mass transfer with Chemical Reaction*. Elsevier Publishing Cmp. New-York, London, 1967.
3. Bratu, Em. *Operații și utilaje în industria chimică*. Editura tehnică, București, 1969.
4. Brötz, N. *Grundriss der Chemischen Reaktionstechnik*. Verlag Chemie, Weinheim/ Bergsti, 1958.
5. Calistru, C. ș. a. *Curs de inginerie chimică*. C.D.I.C.P., București, 1970.
6. Ramm M. V. *Absorbționtie protessî v himiceskoi promîșlenosti*. Goshmizdat, Moskva, 1951.
7. Uhl, W. Wincent, Grag, B. Joseph, *Mixing. Theory and Practice*. vol. I și II, Academic Press, New-York, 1966.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 5

PROCESUL CHIMIC INDUSTRIAL TIP DIZOLVARE-REACȚIE-FORMARE ȘI CREȘTERE DE GERMENI

5.1. STRUCTURA PROCESULUI

Procesele care fac parte din tipul dizolvare-reacție chimică-formare și creștere de germeni se grupează, ca și cele care aparțin tipului dizolvare-reacție, în funcție de reactantul care se dizolvă, în trei grupe. În cele ce urmează se ia în considerație numai grupul caracterizat prin ecuația caracteristică

$$[A_1 + A\ ]_m + [A_2 + A_2'']_n \rightarrow [A_1' + A_1 + A_2 + A_2'']_n + [A_1']_p + [A_1 + A_1'']_m \tag{I.5.1}$$

și reacția chimică:

$$\nu_{A_1} A_1 + \nu_{A_2} A_2 \rightleftharpoons \nu_{A_1'} A_1'. \tag{I.5.2}$$

Fazele reactant sînt în stări de agregare diferite sau în aceeași stare de agregare însă nemiscibile. În timpul desfășurării procesului apare o fază nouă. Aceasta din urmă, este în cazul corespunzător ecuației caracteristice I.5.1, formată dintr-un singur component.

În figura I.5.1 este reprezentată schema structurii de bază a procesului tip dizolvare-reacție-formare și creștere de germeni.

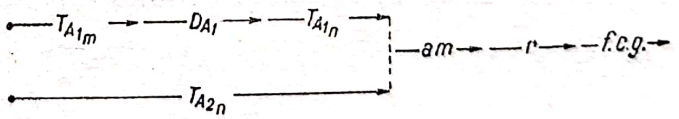


Fig. I.5.1 — Schema structurii de bază a procesului tip dizolvare-reacție-formare și creștere de germeni.

Se constată că acest tip de procese chimice poate fi considerat ca fiind rezultatul combinării procesului tip dizolvare-reacție cu procesele care au fost numite formare și creștere de germeni. Este însă un proces unitar, calitativ diferit de fiecare din cele două grupe de procese menționate, și practic, cel mai complicat tip de procese chimice. Alături de procesele de transformare de masă dizolvarea, reacția și formarea germenului și eventual procesul de transformare legat de creșterea macroparticulei există următoarele tipuri de procese de transfer de masă: transfer reactant prin faza m, transfer reactant prin faza n către suprafața de contact sau

Scanned with OKEN Scanner

către suprafaţa de reacţie plasată la o distanţă x faţă de suprafaţa de contact, transfer produs de reacţie A_1' prin faza n determinat de reacţie şi transfer A_1' prin faza n către suprafaţa exterioară a macroparticulei.

Procesele de transformare de masă sînt însoţite firesc, de degajare sau consum de căldură care, în condiţiile adiabatice, determină transferul de căldură în interiorul masei de reacţie. Tipurile proceselor de transfer de căldură sînt, în principiu, similare cu cele de transfer de masă. În consecinţă se va întîlni transferul de căldură de la suprafaţa de contact în faza m şi în faza n, transferul de căldură de la suprafaţa de reacţie plasată la distanţa x faţă de aceea de contact în faza n şi prin intermediul suprafeţei de contact în faza m, transferul de căldură către suprafaţa exterioară a macroparticulei fazei noi.

Procesele termice pot avea rolul principal în descrierea matematică a procesului tip numai în cazul consumului de căldură. În aceste condiţii, transferul de căldură de la purtător la suprafaţa de reacţie poate deveni, de exemplu, modelul macrocinetic al procesului.

Procesele hidrodinamice specifice acestui tip de procese chimice diferă, în esenţă, după modul în care se realizează contactul dintre fazele reactant şi după starea de agregare a fazei nou formate. Aşa de exemplu, în procesul de carbonatare a saramurii amoniacale, dintr-o linie tehnologică de sodă amoniacală, se realizează contactul dintre fazele reactant prin intermediul talerului însă, din cauza formării granulelor solide talerele n-au deversoare fiind scufundate în lichid.

5.2. STOICHIOMETRIA PROCESULUI

Pentru metodica stabilirii compoziţiei chimice şi fazice, respectiv a bilanţurilor de componente şi de faze, se iau în consideraţie condiţiile indicate în ecuaţiile (I.5.1) şi (I.5.2). Compoziţia chimică şi fazică iniţială se reprezintă ca şi în cazul procesului tip dizolvare-reacţie:

$$n^o_{[]_m},\quad n^o_{[]_n},\quad x^o_{[]_m},$$

$$n^o_{A_1},\quad n^o_{A_1''};\quad n^o_{A_2},\quad n^o_{A_2''};\quad x^o_{A_1},\quad x^o_{A_2}.$$

Fracţia molară fazică $x^o_{[]_m}$ şi chimică $x^o_{A_1}$ sînt definite prin relaţiile cunoscute:

$$x^o_{[]_m} = \frac{n^o_{[]_m}}{n^o_{[]_m} + n^o_{[]_n}};\qquad x^o_{A_1} = \frac{n^o_{A_1}}{n^o_{A_1} + n^o_{A_1''}}.$$

Deoarece:

$$n^o_{[]_m} = n^o_{A_1} + n^o_{A_1''};\qquad n^o_{[]_n} = n^o_{A_2} + n^o_{A_2''};$$

rezultă :

$$n_T^o = n_{[]_m}^o + n_{[]_n}^o = n_{A_1}^o + n_{A_1'}^o + n_{A_2}^o + n_{A_1''}^o.$$

Se introduc de asemenea, gradele de transformare definite prin ecuaţiile (I.4.1), (I.3.5.) şi (I.4.2). Compoziţia chimică a masei de reacţie la un moment oarecare, indiferent de fazele coexistente, se exprimă prin intermediul aceloraşi ecuaţii de bilanţ de componente (I.4.5).

Compoziţia fazică la un moment dat poate fi reprezentată, în cazul procesului tip dizolvare-reacţie-formare şi creştere de germeni, prin intermediul mărimilor :

$$n_{[]_m},\ n_{[]_n},\ n_{[]_p}.$$

Compoziţia chimică a fazei m se va exprima ca şi în cazul procesului tip dizolvare-reacţie şi, ca urmare, numărul total de moli care alcătuiesc această fază, adică mărimea $n_{[]_m}$, se redă tot prin ecuaţia (I.4.5). Compoziţia chimică a fazei n poate fi exprimată prin relaţiile :

$$n_{A_1{}_{[]_m}} = n_{A_1}^o\left(\eta_{[]_m} - \eta_{A_1}\right), \tag{I.5.3}$$

$$n_{A_2{}_{[]_m}} = n_{A_2} = n_{A_2}^o - \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} n_{A_1}^o \eta_{A_1}, \tag{I.5.4}$$

$$n_{A_1'{}_{[]_n}} = n_{A_1'} - n_{A_1'{}_{[]_p}} = \frac{\nu_{A_1'}}{\nu_{A_1}} n_{A_1}^o \eta_{A_1} - n_{A_1'{}_{[]_p}}, \tag{I.5.5}$$

$$n_{A_2''{}_{[]_n}} = n_{A_2''{}_{[]_n}}^o. \tag{I.5.6}$$

Prin intermediul ecuaţiilor (I.5.3.), (I.5.4), (I.5.5.) şi (I.5.6). se găseşte mărimea $n_{[]_n}$:

$$n_{[]_n} = n_{[]_n}^o + n_{A_1}^o \eta_{[]_m} + \frac{\nu_{A_1'} - (\nu_{A_1} + \nu_{A_2})}{\nu_{A_1}} n_{A_1}^o \eta_{A_1} - n_{A_1'{}_{[]_p}}.$$

În conformitate cu ecuaţia tip (I.3.5.), numărul total de moli care alcătuiesc faza p se exprimă prin relaţia :

$$n_{[]_p} = n_{A_1'{}_{[]_n}} \eta_{[]_p}. \tag{I.5.7.}$$

Numărul total de moli care alcătuiesc întreaga masă de reacţie se exprimă prin relaţiile:

$$n_T = n_{[]_m} + n_{[]_n} + n_{[]_p} =$$

$$= n_{A_1} + n_{A_2} + n_{A_1'} + n^o_{A_1''} + n^o_{A_2''} = \tag{I.5.8}$$

$$= n^o_T \left[1 + \frac{\nu_{A_1'} - (\nu_{A_1} + \nu_{A_2})}{\nu_{A_1'}} n^o_{A_1} \eta_{A_1} \right].$$

Compoziţia chimică a fazei m exprimată prin intermediul fracţiilor molare este dată prin relaţia:

$$x_{A_1[]_m} = \frac{n_{A_1[]_m}}{n_{[]_m}} = \frac{x^o_{A_1}(1 - \eta_{[]_m})}{1 - x^o_{A_1}\eta_{[]_m}}. \tag{I.5.9}$$

Compoziţia chimică a fazei n exprinată cu ajutorul fracţiilor molare şi a fracţiilor de masă este dată prin următoarele relaţii

$$x_{A_1[]_n} = \frac{n_{A_1[]_n}}{n_{[]_n}} = \frac{\eta_{[]_m} - \eta_{A_1}}{\frac{n^o_{[]_n}}{n^o_{A_1}} + \eta_{[]_m} + \frac{\nu_{A_1'} - (\nu_{A_1} + \nu_{A_2})}{\nu_{A_1}} \eta_{A_1} - \frac{n^o_{A_1[]_p}}{n^o_{A_1}}}. \tag{I.5.10}$$

Dacă se notează numitorul ecuaţiei (I.5.10) cu A, celelalte fracţii molare se pot scrie astfel:

$$x_{A_2[]_n} = \frac{n_{A_2[]_n}}{n_{[]_n}} = \frac{\frac{n^o_{A_2}}{n^o_{A_1}} - \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} \eta_{A_1}}{A}, \tag{I.5.11}$$

$$x_{A_1'[]_n} = \frac{n_{A_1'[]_n}}{n_{[]_n}} = \frac{\frac{\nu_{A_1'}}{\nu_{A_1}} \eta_{A_1} - \frac{\nu_{A_1'[]_p}}{n^o_{A_1}}}{A}. \tag{I.5.12}$$

Scanned with OKEN Scanner

În mod obişnuit compoziţia chimică a fazei n, în cazul cînd aceasta este o soluţie lichidă, este exprimată prin intermediul fracţiilor sau procentelor de masă. Pentru stabilirea acestora se face apel la relaţiile:

$$m_{A_1[]_n} = m^o_{A_1}(\eta_{[]_m} - \eta_{A_1}),$$

$$m_{A_2[]_n} = m^o_{A_2} - \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} \frac{M_{A_2}}{M_{A_1}} m^o_{A_1} \eta_{A_1},$$

$$m_{A'_i[]_n} = \frac{\nu_{A'_i}}{\nu_{A_1}} \frac{M_{A'_i}}{M_{A_1}} m^o_{A_1} \eta_{A_1} - m_{A'_i[]_p}.$$

Compoziţia fazică a masei de reacţie se poate exprima de asemenea prin intermediul mărimilor intensive şi, în special, al fracţiilor molare şi fracţiilor masice fazice:

$$x_{[]_m} = \frac{n_{[]_m}}{n_T}; \quad x_{[]_n} = \frac{n_{[]_n}}{n_T} \quad \text{şi} \quad x_{[]_p} = \frac{n_{[]_p}}{n_T},$$

respectiv:

$$\bar{x}_{[]_m} = \frac{m_{[]_m}}{m_T}; \qquad \bar{x}_{[]_n} = \frac{m_{[]_n}}{m_T}; \qquad \bar{x}_{[]_p} = \frac{m_{[]_p}}{m_T}.$$

Uneori se foloseşte şi următorul raport:

$$v_{[]_p} = \frac{V_{[]_p}}{V_{[]_n}}.$$

Bilanţul termic se întocmeşte de cele mai multe ori pe întreaga masă de reacţie, indiferent de faze. Într-un astfel de caz, metodica întocmirii acestui bilanţ nu se deosebeşte formal de aceea folosită în cadrul procesului tip amestecare moleculară-reacţie.

5.3. CARACTERIZAREA FAZELOR REACTANT, A MASEI DE REACŢIE ŞI A FAZELOR FINALE

Caracterizarea fazelor reactant şi a masei de reacţie se face ca şi în cadrul procesului tip dizolvare-reacţie. În ceea ce priveşte caracterizarea fazei noi, formate în cadrul acestui tip de procese, se face ca şi în cazul procesului tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni. Problemele specifice tipului dizolvare-reacţie-formare şi creştere de germeni nu pot fi puse încă în evidenţă decît numai la nivelul fiecărui proces chimic concret.

Scanned with OKEN Scanner

5.4. CERCETAREA TERMODINAMICĂ

În cadrul cercetării termodinamice a procesului tip dizolvare-reacţie-formare şi creştere de germeni, se întîlnesc, practic, aceleaşi probleme ca în cadrul proceselor tip dizolvare-reacţie, precum şi amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni. Problema specifică aici constă în descrierea simultană a echilibrului între cele trei faze m, n, p, determinarea compoziţiei fazice la echilibru şi determinarea compoziţiei chimice a fiecăreia din aceste faze. Aceste din urmă probleme se vor trata în cadrul tehnologiilor concrete corespunzătoare şi, în special, în cadrul procesului de carbonatare din linia de sodă amoniacală.

5.5. MACROCINETICA PROCESULUI

5.5.1. Modelarea macrocinetică

Pentru modelarea macrocinetică a procesului tip dizolvare-reacţie-formare şi creştere de germeni se compară, în primul rînd, viteza globală a proceselor care duc la amestecarea moleculară în volum (r_{am}) şi viteza globală a reacţiei şi proceselor de formare şi creştere de germeni ($r_{ch.+f.g.}$).

În cazul:

$$r_{am} \gg r_{(ch.+f.g.)},$$

se formează amestecul molecular al reactanţilor în volum, ca fază intermediară cu concentraţii spaţiale constante. După formarea acestei faze are loc, în fiecare punct macroscopic al acesteia, reacţia chimică cu formarea soluţiei suprasaturate. Dacă reacţia se termină înainte de atingerea suprasaturaţiei critice, sfîrşitul reacţiei marchează şi finalul primei etape—etapa de formare a soluţiei suprasaturate. Urmează, ca şi în cazul procesului tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni, etapa de inducţie şi etapa lichidării suprasaturaţiei. Dacă se atinge suprasaturaţia critică înainte de sfîrşitul reacţiei, procesul se va desfăşura numai în două etape: separarea fazei noi la suprasaturaţie constantă şi lichidarea suprasaturaţiei rămase după sfîrşitul reacţiei.

Modelarea macrocinetică a procesului în fiecare etapă, în cazul desfăşurării acestuia după trei etape sau două etape, se efectuează după metodica folosită pentru cazurile similare din cadrul procesului tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi crştere de germeni.

În cazul:

$$r_{am} \ll r_{(ch.+f.g.)}.$$

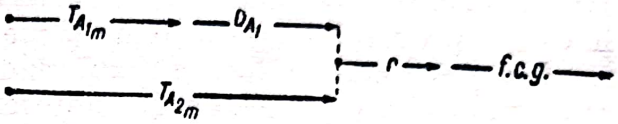
Scanned with OKEN Scanner

nu se mai poate forma amestecul molecular al reactanților în volum. Dacă viteza proceselor care implică reactantul A_1 este mai mică decît pentru A_2

$$v_{A_1} < v_{A_2}$$

reacția are loc la suprafața de contact a fazelor reactant. Structura procesului se simplifică și este reprezentată schematic în figura I.5.2. Procesul se va desfășura după modelul macrocinetic transfer A_1 prin faza m, dizol-

Fig. I.5.2 — Schema structurii procesului în condițiile: $r_{am} \ll r_{(r_{ch}+fg)}$ și $v_{A_1} < v_{A_2}$.



vare A_1 sau după modelul combinat între aceste două procese elementare. Modelele menționate se exprimă prin ecuațiile (I.4.24), (I.4.26) și (I.4.27), stabilite deja în cadrul procesului tip dizolvare-reacție. La suprafața de contact și anume înspre faza n, se acumulează produsul de reacție A_1'. Simultan cu acumularea se manifestă procesul de transfer A_1' în interiorul volumului fazei n și procesul de formare și creștere de germeni. În cazul cînd viteza procesului de transfer este mult mai mare decît viteza de formare a germenilor, produsul de reacție A_1' se răspîndește în tot volumul fazei n și suprasaturația va fi spațial constantă. Etapa de inducție sau de separare a fazei noi la suprasaturație constantă, ca și etapa de lichidare a suprasaturației se desfășoară ca și în cazul precedent $r_{am} \ll r_{ch.+f.g.}$. De această dată, aceste etape pot fi neglijate din punctul de vedere al vitezei procesului tip, însă trebuie luate în considerație din punctul de vedere al calității fazei nou formate. Uneori, mai ales în cazul cînd faza nou formată este solidă, calitatea fazei noi primează față de viteza procesului.

În cazul cînd viteza procesului de transfer este mult mai mică decît viteza de formare a germenilor, acumularea produsului de reacție A_1' are loc efectiv lîngă suprafața de contact. Aici vor apare și vor începe să crească germenii fazei noi. Gravitația și agitarea contribuie însă la uniformizarea distribuției macroparticulelor fazei noi în întreg volumul fazei n, realizîndu-se astfel condiții pentru frînarea creșterii și pentru formarea de germeni noi. Este probabil ca în aceste condiții să se obțină macroparticule cu dimensiuni reduse și în număr mare.

Dacă:

$$v_{A_1} > v_{A_2},$$

suprafața de reacție se găsește în interiorul fazei n la o distanță x față de suprafața de contact dintre fazele reactant. Modelul macrocinetic corespunzător este, ca și în cazul procesului tip dizolvare-reacție, cel reprezentat prin ecuația (I.4.33). În funcție de raportul dintre viteza procesului de transfer a reactanților A_1' și viteza procesului de formare a germenilor

se întîlnesc şi în acest caz, situaţii similare cu cele indicate în cazul precedent. Suprafaţa de reacţie fiind plasată în interiorul fazei n se creează condiţii care favorizează formarea soluţiilor suprasaturate în întreg volumul fazei n.

În cazul

$$r_{am} \approx r_{(ch + f.g.)},$$

se formează un amestec molecular în volum cu concentraţia spaţială variabilă. Reacţia se va petrece în toată zona ocupată de un astfel de amestec molecular. Modelarea macrocinetică urmează şi de această dată, calea indicată în cadrul procesului tip dizolvare şi reacţie. Din punctul de vedere al formării şi creşterii germenilor, în cazul cînd viteza de formare a germenilor este mult mai mare decît aceea de transfer, se creează condiţii de formare a macroparticulelor cu dimensiuni foarte diferite. După lichidarea suprasaturaţiei şi atingerea concentraţiei soluţiei saturate este nevoie, probabil în astfel de cazuri, de o etapă în care să aibă loc uniformizarea mărimii macroparticulelor. În cazul cînd viteza de transfer este mare se atinge mai uşor suprasaturaţia constantă în întreg volumul fazei n.

5.5.2. Descrierea matematică prin intermediul modelelor macrocinetice

Descrierea matematică în cazul fiecărei etape şi a modelului macrocinetic dat se efectuează, după metodica descrisă pentru cazurile similare, întîlnite în cadrul procesului tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni şi al procesului tip dizolvare-reacţie.

Problemele legate de asigurarea calităţii fazei nou formate nu pot fi încă tratate cantitativ. Pentru un astfel de scop este necesară acumularea de fapte şi de date noi.

Bibliografie

Lucrări generale

1. Astarita, G. *Mass transfer with Chemical Reaction*. Elsevier Pub. Comp. New York, London, 1967.
2. de Boer, H. J. *Reactivity of solids*. Elsevier Pub. Comp. New York, 1961.
3. Budnikov, P. P. *Principles of solid state. Chemistry Reactions in solids*. Mc. Lauren, London, 1968.
4. Calistru, C. ş.a. *Curs de inginerie chimică*, C.D.I.C.P., Bucureşti, 1970.
5. Hamskii, V. E. *Kristallizaţia iz rostvorov*. Izd. Nauka, Leningrad, 1967.

Scanned with OKEN Scanner

6. Slack, A. V. *Phosphorie Acid*, pt. I. Marcel Dekker, New York, Inc. 1968.
7. * * * *Kristallizația i fazovîe perehodî*. Izd. Akad. Nauk, SSSR, Minsk, 1962.
8. * * * *Mehanizm i kinetika kristallizații*. Izd. Nauka i tehnika, Minsk, 1964.

Publicații periodice

1. Calistru, C. Leonte, C. „Ind. Chim. Belge", 1967, *T* **32**, pg. 409.
2. Calistru, C. Leonte, C. „Bul. Inst. Politehnic Iași", 1968, Tom. XIV(XVIII), *f.* **1—2**, pg. 221.
3. Calistru, C. Leonte, C. „Bul. Inst. Polit. Iași", 1970, Tom. XVI(XX), *f.* **1—2**, pg. 317.
4. Chișinevschi, H. M. Mocialova, A. L. „Jur. Prik. Him." 1959, vol. 32, **5**, pg. 1016.
5. Chong-Don-Han „Chem. Eng. Sci." 1967, vol. 22, **4**, pg. 611.
6. van Krevelen, D. W. Hoftyzer, P. „Chem. Eng. Sci." 1953, vol. 6, **2**, pg. 145.
7. Ramachandron, A. P. — „Chem. Eng. Sci." 1969, vol. 24, **11**, pg. 1681.
8. Roitburg, A. I. — „Dok Akad. Nauk SSSR." 1965, vol. 148, **4**, pg. 821.
9. Uhlmann, R. D. Chalmers, B. — „Ind. and. Eng. Chem." International Ed. 1965, vol. 57, **3**, pg. 13.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 6

PROCESUL CHIMIC TIP ADSORBȚIE-REACȚIE-DESORBȚIE (PROCESE DE CONTACT)

6.1. STRUCTURA PROCESULUI

Principalele procese industriale care aparţin procesului chimic tip adsorbţie — reacţie — desorbţie sînt procesele de contact. Întrucît, în absenţa catalizatorului, viteza de reacţie este aproape totdeauna neglijabilă, procesul de contact este precedat de formarea amestecului molecula al reactanţilor :

$$[A_1 + A_1'']_m + [A_2 + A_2'']_m \rightarrow [A_1 + A_2 + A'']_m \qquad \text{(I.6.1)}$$

Reacţia chimică are loc numai în stratul de adsorbţie care se formează pe catalizatorul solid, numit deseori şi catalizator de contact. De această dată m se referă, firește în cazul proceselor de contact, practic, numai la faza gazoasă.

Pe baza celor de mai sus, ecuaţia caracteristică a proceselor de contact se va reprezenta sub forma :

$$[A_1 + A_2 + A'']_g + [K]_s \rightarrow [A_1' + A_1 + A_2 + A'']_g + [K]_s \qquad \text{(I.6.2)}$$

Reacţia inclusă este exprimată prin ecuaţia :

$$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_1' \qquad \text{(I.6.3)}$$

Catalizatorii de contact se grupează, în funcţie de natura solidului, în catalizatori cu forme macroscopice compacte şi cu granule poroase.

În figura I.6.1. este reprezentată schema structurii de bază a acestui tip de procese chimice. Deoarece desorbţia, reacţia şi adsorbţia au loc

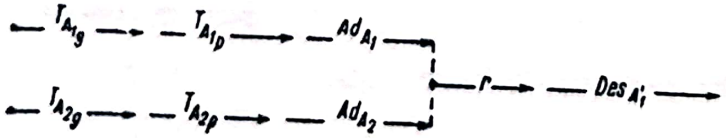


Fig. I.6.1 — Schema structurii de bază a proceselor de contact.

totdeauna în stratul de adsorbţie, schema structurii de bază se poate reprezenta sub forma simplificată, indicată în figura I.6.2. Se constată că procesele de contact sînt formate din trei procese elementare de transformare : adsorbţie reactant, reacţie şi desorbţie produs de reacţie şi două tipuri

Scanned with OKEN Scanner

de procese de transfer : transfer prin faza gazoasă către suprafața exterioară a catalizatorului (T_{A_g}), și în cazul cînd se folosesc granulele poroase de catalizator, transfer prin porii catalizatorului (T_{A_p}).

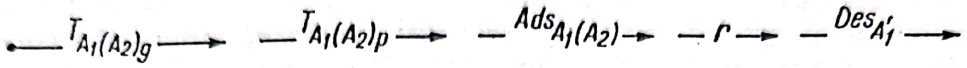


Fig. I.6.2 — Schema simplificată a structurii de bază a proceselor de contact.

Faza gazoasă este obișnuit preîncălzită așa că, în momentul contactului, are practic aceeași temperatură cu aceea a catalizatorului. Egalitatea temperaturii între cele două faze se menține sau nu, în funcție de modelul macrocinetic după care are loc desfășurarea procesului. Căldura consumată sau degajată se transferă către sau de la suprafața de reacție. Structura procesului termic poate fi reprezentată conform schemei din figura I.6.3.

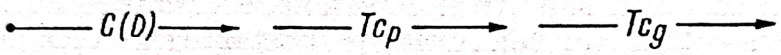


Fig. I.6.3 — Schema structurii proceselor termice.

Procesele elementare corespunzătoare sînt: consumul sau degajarea de căldură $[C(D)]$, transferul de căldură prin pori $[T_{c_p}]$ și transferul de căldură prin faza gazoasă $[T_{c_g}]$. Este posibil ca, în condițiile consumului de căldură în stratul de adsorbție, procesele termice să joace un rol mai important în descrierea matematică a procesului, decît procesele de transformare și transfer de masă.

Procesele hidrodinamice componente ale procesului tip contact sînt cele corespunzătoare, în esență, următoarelor metode de contact dintre faza gazoasă și catalizator : stratul fix și stratul fluidizat. Pentru realizarea proceselor de contact în cadrul industriei chimice anorganice se folosește încă, cu precădere, stratul fix.

6.2. RELAȚIILE STOICHIOMETRICE ȘI DE ECHILIBRU

Cantitățile de reactant sau de produs de reacție, care se găsesc la un moment oarecare în stratul de adsorbție, sînt neglijabile în raport cu cantitățile totale care formează masa de reacție. Din această cauză, relațiile stoichiometrice și de echilibru corespunzătoare proceselor de contact sînt practic identice cu cele stabilite în cadrul procesului tip amestecare moleculară — reacție. Ecuațiile de bilanț au la bază definirea gradelor de transformare după reacțiile stoichiometrice independente, iar echilibrul termodinamic al procesului se reduce practic la echilibrul reacției chimice. Căldura consumată sau degajată în proces poate fi considerată și calculată drept căldură de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

6.3. CARACTERIZAREA CATALIZATORULUI

Compoziţia chimică şi structura constituie factorul cel mai important în determinarea proprietăţilor catalizatorului. În speţă, de acest factor depinde direct valoarea energiei de activare, respectiv valoarea numerică a constantei vitezei de reacţie pe unitatea de suprafaţă. Problema fundamentală a teoriilor catalizei este legătura dintre compoziţia chimică, structură şi activitatea catalitică. Teoriile moderne ale catalizei pot da indicaţii preţioase în acest domeniu, fără însă a putea prevedea compoziţia şi structura într-un caz dat. Aceste teorii sînt cunoscute şi se dezvoltă în cadrul ştiinţelor chimice. De aceea, ele nu sînt tratate în cadrul acestui manual.

Datele practice şi teoretice arată că un catalizator industrial este, obişnuit, o combinaţie complexă. Un catalizator industrial complex, numit şi masă de contact, este alcătuit din substanţe cu roluri diferite : substanţe catalitice de bază, modificatori şi suporturi. Substanţele catalitice de bază asigură tocmai existenţa catalizatorului. Astfel de substanţe sînt V_2O_5 pentru masele de contact folosite la oxidarea catalitică a bioxidului de sulf, fierul metalic pentru masele de contact folosite pentru sinteza amoniacului, etc. Modificatorii se împart obişnuit în două grupe : promotori şi adausuri pentru diferite scopuri. Promotorul este substanţa folosită pentru reglarea structurii electronice a catalizatorului şi care măreşte activitatea catalitică şi respectiv modifică selectivitatea catalizatorului. Adaosurile se folosesc pentru mărirea rezistenţei mecanice, pentru frînarea recristalizărilor, etc. Suportul contribuie, în principal, la fixarea mărimii suprafeţei interne ; o astfel de substanţă contribuie însă şi la modificarea activităţii, a selectivităţii şi stabilităţii catalizatorului. Trebuie subliniat că selectivitatea catalizatorului este o proprietate care joacă un rol puţin important în realizarea proceselor de contact din industria anorganică.

Mărimea suprafeţei interne constituie cel de al doilea factor important în determinarea activităţii catalitice. Un factor derivat este accesibilitatea suprafeţei interne pentru reacţie şi care, pentru o suprafaţă internă dată, depinde de cinetica procesului de contact. Suprafaţa internă este funcţie de structura poroasă a catalizatorului şi a stratului de catalizator. Dacă

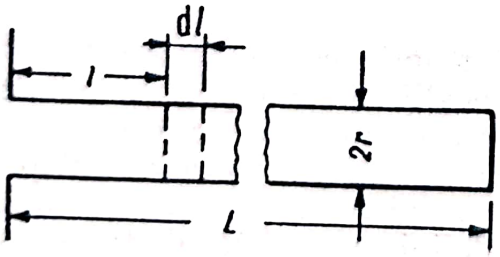


Fig. I.6.4 — Schema porului cilindric.

se admite cazul cel mai simplu şi anume forma cilindrică a porului şi notaţiile corespunzătoare schemei din figura I.6.4, se poate scrie :

$$S_i = N_p \cdot s_i \equiv n_p \cdot n_g \cdot s_i = n_p \cdot n_g \cdot 2\pi rl.$$

Deoarece

$$n_g = \frac{V_{[]_s}}{v_g}; \quad \varepsilon_{ST} = \frac{V_{[]_g}}{V_{ST}}; \quad V_{ST} = V_{[]_s} + V_{[]_g};$$

$$n_p = \frac{v_{[]_g}}{v_p}; \quad \varepsilon_p = \frac{v_{[]_g}}{v_g}; \qquad v_g = v_{[]_g} + v_{[]_s};$$

rezultă:

$$S_i = \frac{2(1-\varepsilon_{ST})\varepsilon_p}{r} V_{ST}. \tag{I.6.4}$$

N_p, n_p, n_g reprezintă numărul total al porilor, numărul porilor dintr-o granulă și numărul de granule; $V_{[]_s}$, $V_{[]_g}$, V_{ST} —volumul solidului și volumul gazului din strat și volumul stratului; $v_{[]_s}$, $v_{[]_g}$, v_g — volumul solidului, volumul gazului dintr-o granulă și volumul granulei; ε_{ST}, ε_p — porozitatea stratului și granulei. Așadar, pentru a obține o suprafață internă cît mai mare trebuie să se prepare granule ale căror pori să aibă raza cît mai mică și lungimea cît mai mare. În același timp, numărul de granule pe unitatea de volum a stratului trebuie să fie cît mai mare.

Granulele sînt caracterizate și prin mărime, formă și rezistență mecanică. De mărimea și forma granulelor depinde fracția de volum liber a stratului (ε_{ST}) și de aceasta rezistența hidraulică. Aceasta poate fi micșorată prin alegerea formei și prin modul de așezare a granulelor în strat. Se cunosc forme foarte variate ale granulelor de catalizator: pastile, cilindri, cilindri goi în interior, inele, șei, etc. În figura I.6.5, sînt indicate cîteva dintre aceste forme.

Componentele fazei gazoase pot influența proprietățile chiar ale catalizatorului format. Această influență se manifestă prin modificarea proprietăților suprafeței de reacție, prin modificarea compoziției chimice cu și fără

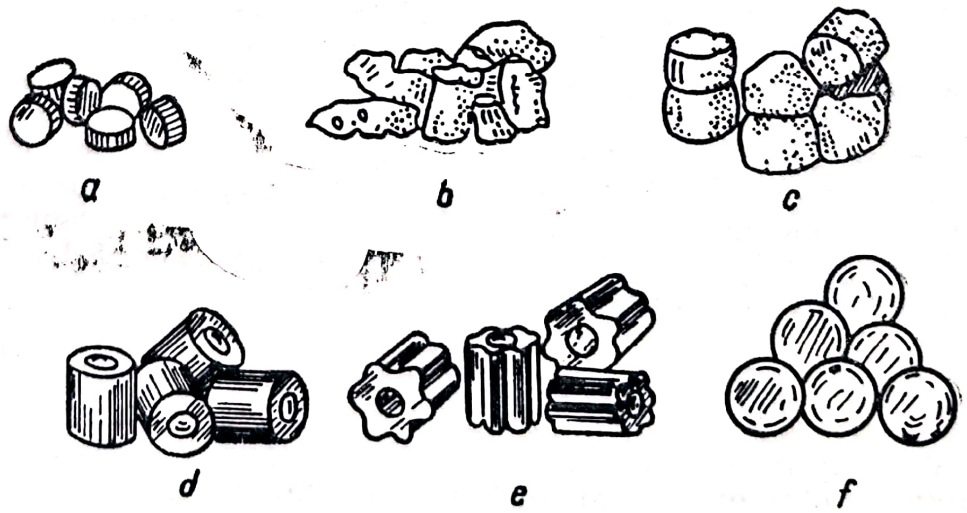


Fig. I.6.5 — Forme ale granulelor de catalizator
a — tablete; *b,c* — granule; *d* — cilindri goi; *e* — cilindri profilați; *f* — sfere.

formarea unei faze noi. O astfel de influenţă determină, în principal, durata catalizatorului. Catalizatorul îşi micşorează activitatea în timp, îmbătrîneşte.

Impurităţile din faza gazoasă au, în general, o influenţă negativă, sînt otrăvuri. Otrăvirea catalizatorului, reversibilă sau ireversibilă, se manifestă prin scăderea activităţii catalitice, sau chiar prin dispariţia acesteia. La scară industrială se preîntîmpină astăzi otrăvirea catalizatorului, prin eliminarea practic totală a impurităţilor. Această necesitate implică introducerea, în linia tehnologică, a aparatelor sau reactoarelor destinate purificării fazei gazoase brute. De multe ori tocmai aceste aparate şi reactoare contribuie cel mai mult la folosirea unor linii tehnologice complexe. În afară de otrăvire, unele impurităţi produc fenomenul numit blocarea catalizatorului sau ecranarea suprafeţei, ca rezultat al depunerii acestor impurităţi. Blocarea se manifestă mai intens pe catalizatorii poroşi prin colmatarea porilor.

Există, în general, două procedee principale de fabricare a catalizatorilor: procedeul pentru obţinerea catalizatorilor precipitaţi şi procedeul pentru obţinerea catalizatorilor cu suport. În afara acestora se folosesc, în cazuri mai restrînse, catalizatorii sub forma pînzelor metalice, spiralelor metalice, catalizatorii obţinuţi prin topire, prin descompunere termică, etc.

Procedeul pentru obţinerea catalizatorilor precipitaţi constă în prepararea unei soluţii din care se precipită substanţa activă sub formă de cristale sau sub formă de gel. Urmează spălarea, uscarea şi eventual un tratament termic pentru a se asigura o structură corespunzătoare.

Procedeul pentru obţinerea catalizatorilor cu suport constă în pregătirea, pe de o parte, a suportului şi pe de altă parte a unei soluţii ce conţine substanţa activă. Suportul este preparat pe bază de substanţe artificiale sau naturale. Pentru obţinerea catalizatorului, suportul se impregnează cu soluţia menţionată. Impregnarea se poate face introducînd suportul în soluţie, trecînd un timp relativ scurt suportul prin soluţie sau pulverizînd peste suport o cantitate de soluţie în prealabil calculată. Impregnarea este alcătuită, în esenţă, din operaţiile: degazarea suportului, tratarea suportului cu soluţie, eliminarea excesului de soluţie. După impregnare urmează uscarea şi calcinarea.

Pentru compararea eficacităţii catalizatorilor se foloseşte mărimea cunoscută sub numele de activitatea catalitică. Această mărime poate fi caracterizată în cîteva moduri. Astfel, activitatea catalitică poate fi definită prin raportul dintre gradul de transformare atins în anumite condiţii date şi gradul de transformare la echilibru în aceleaşi condiţii:

$$a.c. = \frac{\eta_{AK}}{\eta^{e}_{AK}}. \qquad \text{(I.6.5.)}$$

Un alt mod de exprimare a activităţii catalitice se referă la valoarea gradului de transformare obţinută la o anumită viteză volumetrică. O caracterizare mai riguroasă a activităţii catalitice este dată de valoarea constantei vitezei de reacţie, calculată cu ajutorul ecuaţiei cinetice.

Scanned with OKEN Scanner

Catalizatorul industrial este deseori caracterizat şi prin ceea ce se numeşte capacitate de producţie a catalizatorului, mărime care se exprimă în tone de gaz prelucrat pe unitatea de volum a stratului şi în unitatea de timp.

6.4. MACROCINETICA PROCESULUI

6.4.1. Descrierea matematică generală

Descrierea matematică a proceselor de contact este redată prin ecuaţiile bilanţului de masă în faza gazoasă, ecuaţia bilanţului cantităţii de mişcare şi ecuaţia bilanţului termic a fazei gazoase şi a catalizatorului. Formele generale ale acestor ecuaţii nu diferă practic de acelea indicate în cadrul procesului tip amestecare moleculară — reacţie.

Pe baza datelor experimentale obţinute într-o instalaţie de laborator sau pilot, se pot deduce, fără a ţine seama de mecanismul macrocinetic al procesului, relaţii empirice pentru o descriere mai mult sau mai puţin exactă. Pentru procesele de contact, ca şi pentru toate celelalte procese tip, aceste date sînt valabile numai pentru instalaţia experimentală dată şi nu pot fi generalizate. Extinderea lor de la o scară la alta, poate fi efectuată în limitele specifice încercărilor la staţii pilot.

6.4.2. Modelarea macrocinetică

Procesele de contact se desfăşoară în cele mai multe cazuri după modele macrocinetice specifice proceselor de transformare şi transfer de masă. În cazul cînd reacţia este endotermă, procesul se poate desfăşura după modelul macrocinetic transfer de căldură către suprafaţa de reacţie. Se consideră, în cele ce urmează, cazul cel mai frecvent şi anume, acela în care rol predominant au procesele de transformare şi transfer de masă.

Procesele elementare de transformare şi transfer de masă sînt plasate, în conformitate cu schema din figura I.6.2, sub forma unui lanţ. Fiecare componentă a acestui lanţ poate constitui un model macrocinetic simplu. Prin combinarea acestora se pot obţine modele macrocinetice combinate. În general, modelele macrocinetice simple se pot împărţi în două grupe: model macrocinetic procese de transformare şi model macrocinetic procese de transfer.

Modelul sau modelele procese de transformare pot fi exprimate prin intermediul cineticii formale, cineticii L a n g m u i r sau cineticii bazate pe teoria adsorbţiei pe suprafeţe neomogene. Prin folosirea cineticii formale a reacţiei, se obţine practic un singur model macrocinetic şi anume, modelul procese de transformare. Un astfel de model se exprimă totuşi ca ecuaţie cinetică a reacţiei chimice. Astfel, în cazul reacţiei reversibile considerate (I.6.3), modelul are forma:

$$-\bar{r}_{A_1} = K_s^1 x_{A_1}^m x_{A_2}^n x_{A_i'}^l - K_s^2 x_{A_1}^{m'} x_{A_2}^{n'} x_{A_i''}^{l''}. \qquad \text{(I.6.6)}$$

Mărimile K_s^1 și K_s^2 sînt constantele vitezei de reacție directe și inverse pentru unitatea de suprafață de reacție. La determinarea experimentală a valorilor numerice m, n, l, m', n', l', se pot crea relativ ușor condițiile pentru a înlătura influența proceselor elementare de transfer ; influența celorlalte procese elementare de transformare — ale adsorbției și desorbției — sînt însă foarte greu de înlăturat. Din această cauză, valorile ordinelor parțiale de reacție, prin intermediul cărora se concretizează forma ecuației (I.6.6), se referă practic nu numai la reacția chimică ci și la celelalte procese de transformare. Este de aceea mai potrivit ca modelul macrocinetic exprimat printr-o ecuație de tipul (I.6.6) să se numească, cum s-a făcut deja mai sus, modelul macrocinetic procese de transformare.

În cazul folosirii cineticii L a n g m u i r este posibilă stabilirea modelului macrocinetic pentru fiecare din cele trei procese de transformare. Așa cum se știe, tratarea teoretică a cineticii reacțiilor eterogene pe suprafețe omogene folosește reprezentările referitoare la izoterma de adsorbție L a n g m u i r. În această teorie se introduc ca variabile, care determină viteza de reacție, concentrația în volum C_A^V sau presiunea parțială a componentului în volum p_A și gradul de umplere a suprafeței de către component, θ_A. Ecuația cinetică a componentului adsorbit, de exemplu a componentului A_1, din faza gazoasă care la un moment oarecare mai conține componentele A_2, A_1' și A'', este de forma :

$$\bar{r}_{A_1}^{ads} = K_{ads}^{A_1} C_{A_1} \left(1 - \theta_{A_1} - \theta_{A_2} - \theta_{A_1'} - \theta_{A''}\right) - K_{des}^{A_1} \theta_{A_1}, \qquad \text{(I.6.7.)}$$

sau :

$$\bar{r}_{A_1}^{ads} = K_{ads}^{A_1} C_{A_1} (1 - \theta_j) - K_{des}^{A_1} \theta_{A_1}.$$

în care :

$$\theta_j = 1 - \theta_{A_1} - \theta_{A_2} - \theta_{A_1'} - \theta_{A''}.$$

Mărimea θ_A poate fi eliminată din ecuația cinetică, ținînd seama că la echilibrul de adsorbție pentru fiecare component viteza de adsorbție a acestuia este nulă. Așa dar, în cazul considerat, mărimile θ_A se elimină prin intermediul următorului sistem de ecuații :

$$K_{ads}^{A_1} C_{A_1}^V \left(1 - \theta_{A_1} - \theta_{A_2} - \theta_{A_1'} - \theta_{A_1''}\right) = K_{des}^{A_1} \theta_{A_1},$$

$$K_{ads}^{A_2} C_{A_2}^V \left(1 - \theta_{A_1} - \theta_{A_2} - \theta_{A_1'} - \theta_{A_1''}\right) = K_{des}^{A_2} \theta_{A_2},$$

$$K_{ads}^{A_1'} C_{A_1'}^V \left(1 - \theta_{A_1} - \theta_{A_2} - \theta_{A_1'} - \theta_{A_1''}\right) = K_{des}^{A_1'} \theta_{A_1'},$$

$$K_{ads}^{A''} C_{A''}^V \left(1 - \theta_{A_1} - \theta_{A_2} - \theta_{A_1'} - \theta_{A_1''}\right) = K_{des}^{A''} \theta_{A''}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru mărimea θ_{A_i} se obține relația :

$$\theta_{A_i} = \frac{K_{A_i} C_{A_i}}{1 + K_{A_1} C_{A_1} + K_{A_2} C_{A_2} + K_{A_1'} C_{A_1'} + K_{A''} C_{A''}}. \qquad \text{(I.6.8.)}$$

Mărimea K_{A_i} este constanta echilibrului adsorbției componentului A_i definită prin relația :

$$K_{A_i} = \frac{K_{ads}^{A_i}}{K_{des}^{A_i}}.$$

Prin înlocuirea mărimilor θ_{A_i} în ecuația (I.6.7) se obține ecuația cinetică a adsorbției componentului A_1 sub forma :

$$\bar{r}_{ads}^{A_1} = \frac{K_{ads}^{A_1}}{1 + K_{A_1} C_{A_1} + K_{A_2} C_{A_2} + K_{A_1'} C_{A_1'} + K_{A''} C_{A''}} \left(C_{A_1}^V - C_{A_1}\right).$$

În cazul cînd procesul se desfășoară după modelul macrocinetic adsorbție reactant, de exemplu, A_1 se atinge echilibrul reacției chimice și mărimea C_{A_1} se va exprima prin intermediul constantei de echilibru :

$$K_C = \frac{C_{A_1'}}{C_{A_1} \cdot C_{A_2}}.$$

Modelul macrocinetic adsorbție reactant A_1 se va exprima, așa dar prin ecuația :

$$\bar{r}_{ads}^{A_1} = \frac{K_{ads}^{A_1}}{1 + \dfrac{K_{A_1} C_{A_1'}}{K_C C_{A_2}} + K_{A_2} C_{A_2} + K_{A_1'} C_{A_1'} + K_{A''} C_{A''}} \left(C_{A_1}^V - \frac{C_{A_1'}}{K_C \cdot C_{A_2}}\right).$$

(I.6.9.)

Modelul macrocinetic desorbție produs de reacția A_1' se va exprima prin ecuația :

$$\bar{r}_{des}^{A_1'} = \frac{K_{des}^{A_1'}}{1 + K_{A_1} C_{A_1} + K_{A_2} C_{A_2} + K_{A_1'} K_C C_{A_1} C_{A_2} + K_{A''} C_{A''}} \left(C_{A_1'}^V - K_C C_{A_1} C_{A_2}\right).$$

(I.6.10)

În cazul cînd procesul se desfășoară după modelul macrocinetic reacție, ecuația acestuia este de forma :

$$-\bar{r}_{A_1} = K_1 \theta_{A_1} \theta_{A_2} - K_2 \theta_{A_1'}.$$

Prin eliminarea mărimilor θ_{A_i} modelul macrocinetic reacţie se va exprima prin următoarea ecuaţie:

$$-\bar{r}_{A_1} = \frac{K_1\left(K_{A_1}K_{A_2}C_{A_1}C_{A_2} - \dfrac{K_{A_1'}C_{A_1'}}{K_c}\right)}{\left(1 + K_{A_1}C_{A_1} + K_{A_2}C_{A_2} + K_{A_1'}C_{A_1'} + K_{A''}C_{A''}\right)^2}. \qquad (I.6.11)$$

În cazul cînd procesul se desfăşoară după modelul macrocinetic adsorbţie A_1 şi se face apel la cinetica bazată pe teoria adsorbţiei pe suprafeţe neomogene, se ajunge la o ecuaţie de tipul:

$$\bar{r}_{ads}^{A_1} = K_1 C_{A_1}\left(\frac{C_{A_1'}}{C_{A_2}}\right)^{-\alpha} - K_2\left(\frac{C_{A_2}}{C_{A_1'}}\right)^{1-\alpha}. \qquad (I.6.12)$$

Mărimile din paranteză $C_{A_1'}/C_{A_2}$ şi $C_{A_2}/C_{A_1'}$ corespund ecuaţiei constantei de echilibru:

$$K_C \cdot C_{A_1} = \frac{C_{A_1'}}{C_{A_2}}.$$

Astfel, în cazul oxidării catalitice a bioxidului de sulf, modelul macrocinetic adsorbţia oxigen va avea forma:

$$K_p p_{O_2} = \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2},$$

$$\bar{r}_{ads}^{O_2} = K_1 p_{O_2}\left(\frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2}\right)^{-\alpha} - K_2\left(\frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2}\right)^{1-\alpha},$$

sau:

$$r_{ads}^{O_2} = K_1 p_{O_2}\left(\frac{p_{SO_2}^2}{p_{SO_3}^2}\right)^{\alpha} - K_2\left(\frac{p_{SO_3}^3}{p_{SO_2}^2}\right)^{1-\alpha}.$$

Modelele macrocinetice procese de transfer sînt cele corespunzătoare transferului componentului sau produsului de reacţie prin faza gazoasă către suprafaţa exterioară a catalizatorului şi transferului prin pori. Modelul macrocinetic transfer prin faza gazoasă poate fi scris, în cazul reacţiei reversibile, sub forma:

$$-(-\bar{q}_{A_1}) = \bar{q}_{A_1} = K_{T_{A_1}}(C_{A_1} - C_{A_1}^e). \qquad (I.6.13)$$

Mărimea $K_{T_{A_1}}$ reprezintă coeficientul de transfer prin faza gazoasă pentru un mecanism oarecare de transfer şi $C_{A_1}^e$ reprezintă concentraţia reactantului A_1 la suprafaţa exterioară a granulei de catalizator şi care, în cadrul modelului macrocinetic menţionat, este egală cu concentraţia corespunzătoare echilibrului chimic.

Scanned with OKEN Scanner

Modelul macrocinetic transfer prin pori este, în esență, un model combinat. Transferul în interiorul porului nu poate niciodată deveni o treaptă determinantă a procesului, adică nu poate constitui un model macrocinetic simplu. Transferul prin pori este însoțit de reacția chimică pe suprafața internă a porului. În figura I.6.6, este reprezentată schema modelului cunoscut

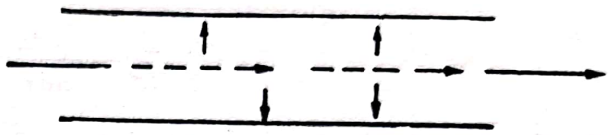


Fig. 1.6.6 — Modelul canalului.

sub numele de modelul canalului. Masa de reacție monofazică curge în direcția indicată prin săgeata axială, iar pe suprafața interioară a acestui tip de reactor are loc reacția chimică. Transferul de componente are loc axial și radial către și de la suprafața de reacție. Modelul fizic al porului reprezentat în figura I.6.7 se deosebește de modelul canalului prin faptul că unul din

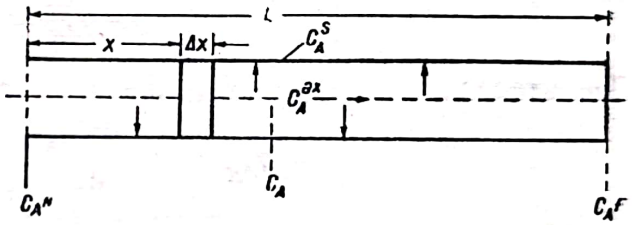


Fig. I.6.7 — Modelul porului și repartiția concentrației în interiorul acestuia.

capete este închis. Concentrația scade axial și radial în interiorul porului. De această, dată, spre deosebire de modelul canalului, este posibil ca să nu se utilizeze întreaga suprafață internă a porului. Cu cît viteza de reacție pe suprafață este mai mare, cu atît crește suprafața interioară, începînd cu fundul porului, pe care nu mai are loc reacția. Dacă viteza de reacție este așa de mare încît mărimea C_A^s este C_A^e sau zero pe orice secțiune transversală a porului, se realizează o distribuție a forțelor motoare maxime pentru transferul spre perete și se atinge suprafața maximă internă nefolosită.

Pentru stabilirea modelului macrocinetic se ia în considerație, în primul rînd, ecuația cinetică a reacției dintr-un element de volum al unui por. O astfel de ecuație, presupunînd mecanismul monomolecular și folosind notațiile din figura I.6.7 are forma;

$$-\frac{\mathrm{d}n_{A_K}}{V'\mathrm{d}\tau} = KC_{A_K},$$

sau

$$-\frac{\mathrm{d}n_{A_K}}{S'\mathrm{d}\tau} = K_s C_{A_K}. \qquad \text{(I.6.14)}$$

V', S' reprezintă volumul și suprafața internă a elementului de volum. Ecuația cinetică referitoare la porul întreg poate fi scrisă, luînd în considerație o concentrație spațială medie $\overline{C}_{A_K}$ sub forma:

$$-\frac{dn_{A_K}}{V d\tau} = K_s \overline{C}_{A_K}, \tag{I.6.15}$$

$$-\frac{dn_{A_K}}{S d\tau} = K_s \overline{C}_{A_K}. \tag{I.6.16}$$

V, S reprezintă de această dată volumul porului și respectiv suprafața internă a porului.

Mărimea $\overline{C}_{A_K}$ poate fi calculată prin intermediul relației care exprimă distribuția concentrației A_K pe lungimea porului; variația concentrației pe secțiunea transversală a porului poate fi neglijată. Distribuția concentrației se găsește pe baza ecuației de bilanț a componentului A_K în elementul de volum:

$$-q_{A_K} = -r_{A_K}. \tag{I.6.17}$$

Deoarece:

$$-q_{A_K} = D\frac{d^2C_{A_K}}{dx^2} \quad \text{și} \quad -r_{A_K} = KC_{A_K},$$

ecuația (I.6.17) devine:

$$\frac{d^2C_{A_K}}{dx^2} - \frac{K}{D}C_{A_K} = 0. \tag{I.6.18}$$

Ecuația poate fi scrisă și sub forma:

$$D\frac{d^2C_{A_K}}{dx^2} - \frac{S'}{V'}K_sC_{A_K} = 0.$$

Întrucît $S' = 2\pi r\Delta x$ și $V' = \pi r^2\Delta x$, se obține,

$$\frac{d^2C_{A_K}}{dx^2} - \frac{2K_s}{r \cdot D}C_{A_K} = 0. \tag{I.6.19}$$

Soluția generală a ecuației diferențiale liniare ((I.6.18) sau (I.6.19) este, cum se știe, de forma:

$$C_{A_K} = \alpha_1 e^{Ax} + \alpha_2 e^{-Ax}. \tag{I.6.20}$$

Constanta A este dată prin relația:

$$A = \sqrt{\frac{K}{D}} \quad \text{sau} \quad A = \sqrt{\frac{2K_s}{rD}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Condițiile limită exprimîndu-se prin relațiile:

$$x = 0,\ C_{A_K} = C^v_{A_K};\ x = L,\ \frac{dC_{A_K}}{dx} = 0.$$

Rezultă că:

$$\alpha_1 = \frac{C^v_{A_K} e^{-AL}}{e^{AL} + e^{-AL}};\quad \alpha_2 = \frac{C^v_{A_K} e^{AL}}{e^{AL} + e^{-AL}}.$$

Ecuația (I.6.20) devine:

$$\frac{C_{A_K}}{C^v_{A_K}} = \frac{e^{A(L-x)} + e^{-A(L-x}}{e^{AL} + e^{-AL}},$$

sau, făcînd apel la funcțiile trigonometrice hiperbolice:

$$\frac{C_{A_K}}{C^v_{A_K}} = \frac{\mathrm{Ch}\, A(L-x)}{\mathrm{Ch}\, AL}. \qquad (I.6.21)$$

Concentrația spațială medie $\overline{C}_{A_K}$ este determinată prin:

$$\frac{\overline{C}_{A_K}}{C^v_{A_K}} = \int_0^L \frac{C_{A_K}}{C^v_{A_K}}\, dx = \frac{\mathrm{th}\, AL}{AL}. \qquad (I.6.22)$$

Mărimea AL poartă și numele de modulul lui Thiele și se notează:

$$\psi = AL. \qquad (I.6.23)$$

De aici:

$$\frac{\overline{C}_{A_K}}{C^v_{A_K}} = \frac{1}{\psi}\,\mathrm{th}\,\psi = \zeta. \qquad (I.6.24)$$

Mărimea ζ poartă numele de factor de eficiență sau grad de utilizare a suprafeței interne. Ecuațiile (I.6.15) și (I.6.16) devin:

$$-\frac{dn_{A_K}}{V d\tau} = K\zeta C^v_{A_K} \qquad (I.6.25)$$

și

$$-\frac{dn_{A_K}}{S d\tau} = K_s\zeta C^v_{A_K}. \qquad (I.6.26)$$

Ecuația (I.6.26) sau (I.6.25) reprezintă modelul macrocinetic combinat transfer prin pori pentru cazul cînd în proces are loc o reacție de ordinul 1.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru stabilirea modelului macrocinetic se poate urma şi o altă cale, deoarece este vorba de un model combinat. De această dată, se consideră că densitatea curentului în procesul de transfer prin pori este egală cu densitatea curentului de transfer prin faza gazoasă la intrarea în por. Pe această bază ecuaţia cinetică se poate scrie sub forma :

$$-q_{A_K} = D\left(\frac{\mathrm{d}C_{AK}}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0}. \qquad \text{(I.6.27)}$$

Mărimea $(\mathrm{d}C_{A_K}/\mathrm{d}x)_x = 0$ se determină pe baza ecuaţiei de bilanţ a componentului A_K în por dată tot prin relaţia (I.6.17.). Prin intermediul transformărilor deja menţionate se obţin ecuaţiile :

$$\frac{\mathrm{d}^2C_{A_K}}{\mathrm{d}x^2} - \frac{1}{D}(-r_{A_K}) = 0,$$

$$\frac{\mathrm{d}^2C_{A_K}}{\mathrm{d}x^2} - \frac{2}{rD}(-\bar{r}_{A_K}) = 0.$$

Prin integrare în condiţiile :

$$\left(\frac{\mathrm{d}C_{A_K}}{\mathrm{d}x}\right)_{x=L} = 0, \quad C_{A_K} = C^e_{A_K}; \quad \left(\frac{\mathrm{d}C_{A_K}}{dx}\right)_{x=0}, \quad C_{A_K} = C^v_{A_K};$$

se obţin relaţiile :

$$\left(\frac{\mathrm{d}C_{A_K}}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} = \sqrt{\frac{2}{D}\int_{C^e_{A_K}}^{C_{A_K}} (-r_{A_K})\,\mathrm{d}C_{A_K}},$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}C_{A_K}}{\mathrm{d}x}\right)_{x=0} = \sqrt{\frac{4}{rD}\int_{C^e_{A_K}}^{C_{A_K}} (-\bar{r}_{A_K})\,\mathrm{d}C_{A_K}}.$$

Ecuaţia (I.6.27) capătă forma :

$$-\frac{\mathrm{d}n_{A_K}}{S_p\mathrm{d}\tau} = -\bar{q}_{A_K} = \sqrt{2D\int_{C^e_{A_K}}^{C_{A_K}} (-r_{A_K})\,\mathrm{d}C_{A_K}}, \qquad \text{(I.6.28)}$$

sau :

$$-\frac{\mathrm{d}n_{A_K}}{S_p \mathrm{d}\tau} = -\bar{q}_{A_K} = \sqrt{\frac{4D}{r}\int_{C^e_{A_K}}^{C_{A_K}} (-\bar{r}_{A_K})\,\mathrm{d}C_{A_K}}. \qquad \text{(I.6.29)}$$

Ecuațiile (I.6.28) sau (I.6.29) reprezintă de asemenea modelul macrocinetic transfer prin pori.

6.4.3. Descrierea matematică prin intermediul modelelor macrocinetice

6.4.3.1. Probleme generale

Pentru descrierea matematică prin intermediul modelelor macrocinetice se consideră curgerea ideală a fazei gazoase precum și curgerea care se abate mai puțin sau mai mult de la curgerea ideală. În ceea ce privește regimul termic se va lua în considerație regimul izoterm și regimul adiabatic. În cazul cînd este necesară referirea la modelul hidrodinamic, se va lua în considerație numai stratul fix. De asemenea se va considera numai cazul reacției reversibile sau ireversibile, cu sau fără variație de volum.

6.4.3.2. Descrierea matematică prin intermediul modelului macrocinetic procese de transformare

Se consideră modelul macrocinetic exprimat prin intermediul cineticii formale și reprezentat prin ecuația (I.6.6). Se presupune, în scopul simplificării calculelor, că pe cale experimentală s-au găsit valorile :

$$m = 1,\ n = 0,\ l = 1,\ m' = 1,\ n' = 0,\ l' = 0.$$

Modelul macrocinetic concretizat are deci forma :

$$-\bar{r}_{A_1} = K_s^{(1)} C_{A_1} C'_{A_1} - K_s^{(2)} C_{A_1}.$$

Pentru descrierea matematică se face apel, în primul rînd, la modelul matematic al reactorului ideal.

Se face aici apel pentru exemplificare, la modelul matematic al reactorului cu deplasare ideală reprezentat prin ecuația (I.2.73). Pentru ușurința calculelor se pornește însă de la ecuația (I.2.70). Deoarece în procesul de contact reacția este superficială, ecuația (I.2.70), se aduce la forma :

$$-\frac{\mathrm{d}n_{A_K}}{V\mathrm{d}\tau} - \frac{S}{V}(-\bar{r}_{A_K}) = 0,$$

sau :

$$-\frac{dn_{A_1}}{Sd\tau} = -\bar{r}_{A_1}. \qquad (I.6.30)$$

De aici :

$$-\frac{dn_{A_1}}{d\tau} = K_s^{(1)} S C_{A_1} C_{A_1'} - K_s^{(2)} S C_{A_1},$$

sau :

$$-\frac{dn_{A_1}}{V_0 d\tau} = K_1' C_{A_1} C_{A_1'} - K_{(2)}' C_{A_1}. \qquad (I.6.31)$$

K_1', K_2' reprezintă constanta vitezei de reacție pe suprafața internă dintr-un volum al stratului de catalizator egal cu unitatea. Mărimea τ este timpul spațial referitor la faza gazoasă și definit, notînd volumul liber din stratul de catalizator cu $V_{[]_g}^R$, prin relația :

$$\tau = \frac{V_{[]_g}^R}{V_\tau^o}.$$

Deoarece mărimea $V_{[]_g}^R$ este totuși greu de determinat experimental se recurge la timpul de contact τ_C, definit prin relația :

$$\tau_C = \frac{V_R}{V_\tau^o}.$$

Deoarece

$$\varepsilon_{ST} = \frac{V_{[]_g}^R}{V_{ST}},$$

rezultă :

$$\tau_C = \frac{\tau}{\varepsilon_{ST}}.$$

Ecuația (I.6.31) devine :

$$-\frac{dn_{A_1}}{V_0 d\tau_C} = \frac{K_S^{(1)} S \varepsilon_{ST}}{V_0} C_{A_1} C_{A_1'} - \frac{K_S^{(s)} \cdot S \cdot \varepsilon_{ST}}{V_0} C_{A_1},$$

sau, deoarece $\varepsilon_{ST}/V_0 = 1/V_{ST}$,

$$-\frac{dn_{A_1}}{V_0 d\tau_C} = \frac{K_S^{(1)} \cdot S}{V_{ST}} C_{A_1} C_{A_1'} - \frac{K_S^{(2)} S}{V_{ST}} C_{A_1},$$

Scanned with OKEN Scanner

sau :

$$-\frac{dn_{A_1}}{V_o d\tau_C} = K_{(1)} C_{A_1} C_{A_1'} - K_{(2)} C_{A_1}. \qquad \text{(I.6.32)}$$

Deoarece :

$$n_{A_1} = n^o_{A_1} - n^o_{A_1}\eta\,; \quad n_{A_1'} = n^o_{A_1}\eta\,; \quad V = V_o(1 + \alpha\eta).$$

Ecuația (I.6.32) poate fi adusă la forma :

$$\frac{d\eta}{d\tau_C} = K_{(1)} \frac{C^o_{A_1}\eta(1-\eta)}{(1+\alpha\eta)^2} - K_{(2)} \frac{1-\eta}{1+\alpha\eta} = K_1 \frac{1-\eta}{1+\alpha\eta}\left(\frac{C^o_{A_1}\eta}{1+\alpha\eta} - \frac{1}{K_p}\right). \qquad \text{(I.6.33)}$$

Ținînd seama că la echilibru viteza reacției este nulă, ecuația (I.6.33), poate fi adusă și la forma :

$$\frac{d\eta}{d\tau_C} = K_{(1)} \frac{C^o_{A_1}(1-\eta)}{1+\alpha\eta}\left(\frac{\eta}{1+\alpha\eta} - \frac{\eta^e}{1+\alpha\eta^e}\right). \qquad \text{(I.6.34)}$$

Intregrarea ecuației (I.6.33) sau (I.6.34) se face analitic sau, frecvent, grafic

6.4.3.3. Descrierea matematică prin intermediul modelului macrocinetic transfer prin faza gazoasă

Pentru descrierea matematică se face apel la ecuația de bilanț, care reprezintă modelul matematic al reactorului cu deplasare ideală :

$$\frac{dn_{A_1}}{S d\tau} = \bar{q}_{A_1}.$$

Înlocuind $\bar{q}_{A_1}$ prin modelul macrocinetic se obține :

$$\frac{dn_{A_1}}{S d\tau} = K_{T_{A_1}}\left(C_{A_1} - C^e_{A_1}\right).$$

Această ecuație poate fi scrisă și sub forma :

$$\frac{dn_{A_1}}{\tau dS} = K'_T\left(C_{A_1} - C^e_{A_1}\right).$$

În condițiile $V = ct$, înlocuind n_{A_1} cu $n^o_{A_1} - n^o_{A_1}\eta_{A_1}$ se obține relația :

$$-n^o_{A_1}\frac{d\eta_{A_1}}{\tau dS} = \frac{K'_T}{V}\left(n^o_{A_1} - n^o_{A_1}\eta_{A_1} - n^o_{A_1} + n^o_{A_1}\eta^e_{A_1}\right),$$

sau :

$$-\frac{d\eta_{A_1}}{\tau dS} = \frac{K'_T}{V}\left(\eta^e_{A_1} - \eta_{A_1}\right).$$

De aici :

$$dS = -\frac{V}{\tau K'_T} \cdot \frac{d\eta_{A_1}}{\eta^e_{A_1} - \eta_{A_1}}. \qquad \text{(I.6.35)}$$

Mărimea K'_T pentru stratul fix poate fi determinată prin ecuaţii de corelare de diferite tipuri. O astfel de ecuaţie este aceea de forma :

$$K_{T_{Am}} \frac{x_{A_1} d_g}{D_{A_1}} = 2{,}0 + 0{,}6 \; Sc^{1/3} Re^{1/2},$$

d_g este diametrul granulei şi D_{A_1} — coeficientul de difuzie.

6.4.3.4. Descrierea matematică prin intermediul modelului macrocinetic transfer prin pori

Modelul macrocinetic exprimat prin una din ecuaţiile (I.6.25), (I.6.26), (I.6.28), (I.6.29) descrie de fapt, în cazul acestui model combinat, procesul de transfer într-un singur por. Pentru un regim staţionar ecuaţia (I.6.29) poate fi scrisă sub forma :

$$-\frac{dn_{A_K}}{\tau dS_p} = \sqrt{\frac{4D}{r}\int_{C^e_{A_K}}^{C_{A_K}} (-\bar{r}_{A_K}) dC_{A_K}}. \qquad \text{(I.6.36)}$$

Prin integrare se obţine :

$$n^{A_K}_{\tau} = \sqrt{\frac{4D}{r}\int_{C^e_{A_K}}^{C_{A_K}} (-\bar{r}_{A_K})\, dC_{A_K}} \cdot \pi r^2.$$

Aşa dar, debitul de substanţă A_K consumată în procesul de transfer printr-un singur por este dat prin această ecuaţie. Concentraţia spaţială medie în por este deci exprimată prin relaţia :

$$G_{A_K} = \frac{\tau}{L}\sqrt{\frac{4D}{r}\int_{C^e_{A_K}}^{C_{A_K}} (-\bar{r}_{A_K})\, dC_{A_K}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă are loc reacția pe întreaga suprafață interioară se poate scrie în regim staționar:

$$\frac{dn_{A_K}}{\tau ds} = -(-\bar{r}_{A_K}).$$

Prin integrare se obține:

$$n_{A_K} = \tau(-\bar{r}_{A_K})\,2\pi r L.$$

De aici:

$$C^v_{A_K} = \frac{2\tau}{r}(-\bar{r}_{A_K}). \qquad \text{(I.6.37)}$$

Gradul de utilizare a suprafeței interne a porului va fi:

$$\zeta = \frac{\bar{C}_{A_K}}{C^v_{A_K}} = \frac{r\sqrt{\frac{4D}{r}\int_{C^e_{A_K}}^{C_{A_K}}(-\bar{r}_{A_K})dC_{A_K}}}{2L(-\bar{r}_{A_K})}. \qquad \text{(I.6.38)}$$

În figura I.6.8, este reprezentată variația gradului de utilizare a suprafeței interne în funcție de parametrul adimensional ψ, pentru reacțiile de ordinul 1. Se consideră că $\zeta \approx 1$ pentru $\psi < 0{,}5$. În aceste condiții $\bar{C}_{A_K} \approx C^v_{A_K}$, adică influența procesului de transfer propriu zis în pori este neglijabilă. Deoarece

$$\psi = AL = L\sqrt{\frac{K}{D}} \quad \text{sau} \quad L\sqrt{\frac{2Ks}{rD}} \qquad \text{(I.6.39)}$$

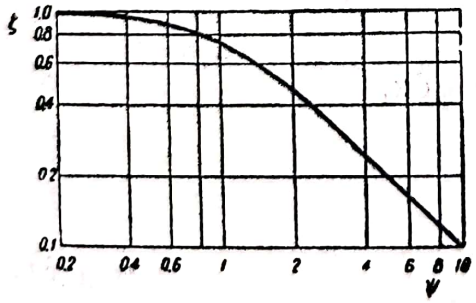


Fig. I.6.8 — Gradul de utilizare a suprafeței interne a porului pentru reacțiile de ordinul 1.

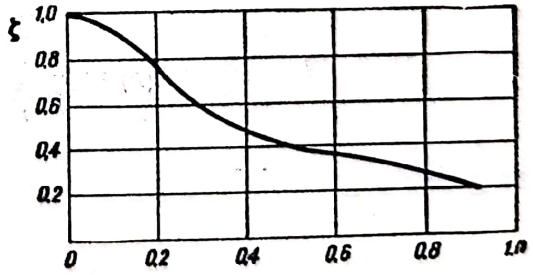


Fig. I.6.9 — Diagrama grad de utilizare a suprafeței interne a porului (ζ) lungimea porului (L).

rezultă că ψ este mic în cazul cînd porul este scurt, difuzia are viteză mare sau reacția viteză mică. În figura I.6.9 este reprezentată variația gradului de utilizare a suprafeței interne cu lungimea porului (L) în anumite condiții.

Se indică cum scade mărimea ζ cu creşterea lungimii porului: la început scăderea este neînsemnată, urmează o scădere bruscă şi apoi o scădere practic proporţională cu creşterea L.

Pentru descrierea matematică a desfăşurării procesului nu într-un singur por, ci în granula întreagă şi respectiv în stratul de catalizator, este necesar, în primul rînd să se coreleze dimensiunea principală a particulei cu lungimea porului. A r i s a recomandat (1957) să se utilizeze drept măsură a lungimii porului de catalizator relaţia:

$$L = \frac{\text{volumul particulei}}{\text{suprafaţa exterioară disponibilă pentru trecerea componentelor.}}$$

În figura I.6.10 sînt indicate relaţiile dintre lungimea porului (L) şi dimensiunea de bază (L' sau R), pentru cîteva forme geometrice ale granulei de catalizator. Prin intermediul mărimii L şi a ecuaţiilor dintre tipul (I.6.39),

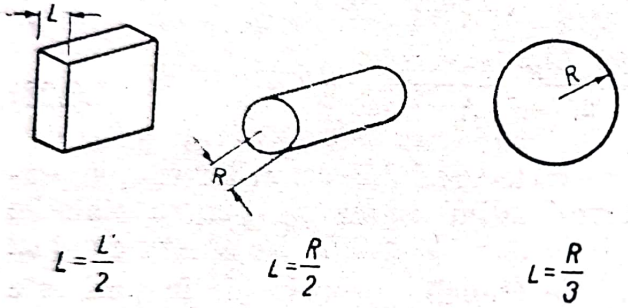


Fig. I.6.10 — Relaţii între lungimea porului (L) şi dimensiunea de bază a granulei (L' sau R).

(I.6.38) sau (I.6.24), se stabilesc relaţiile dintre dimensiunea de bază şi gradul de utilizare a suprafeţei interne (ζ). B o r e s k o v indică (1954) relaţii care leagă gradul de utilizare a suprafeţei interne a granulei cu cel al porului. Astfel pentru granulele sferice de catalizator relaţia

$$\zeta_{(R)} = \frac{6}{R^3}\int_0^R \zeta_{(L)}\,(R - x)\,x\,dx, \qquad \text{(I.6.40)}$$

iar pentru granulele cu forma cilindrică relaţia:

$$\zeta_{(R)} = \frac{2}{R^2}\int_0^R \zeta_{(L)}\,x\,dx. \qquad \text{(I.6.41)}$$

Mărimea $\zeta_{(L)}$ este gradul de utilizare a suprafeţei interne a porului de lungime x. În cazul granulelor cu formă neregulată se calculează şi se trasează pe diagrama $\zeta - \psi$ curbele corespunzătoare celor trei forme geometrice indicate în figura I.6.10; mărimea ζ pentru granula de formă neregulată se calculează ca valoare medie din cele trei curbe. Pentru trecerea de la granulă

la stratul de catalizator trebuie să se țină seama că, în cazul cînd stratul este format din granule de aceeași mărime,

$$\zeta_{(strat)} = \zeta_{(R)}, \tag{I.6.42}$$

și în cazul cînd stratul este format din granule cu dimensiuni diferite

$$\zeta_{(strat)} = \zeta_{(R_1)} X_{R_1} + \zeta_{(R_2)} X_{R_2} + \ldots \tag{I.6.43}$$

Mărimea $\zeta_{(strat)}$ reprezintă gradul de utilizare a suprafeței interne a stratului de catalizator, iar mărimea X_{R_i} fracția de volum a particulelor cu raza R_i.

În al doilea rînd, pentru trecerea de la un por la granulă și la strat, trebuie să se țină seama că în porii mici crește rolul difuziei K n u d s e n față de difuzia obișnuită luată în considerație și că structura porilor într-o granulă este complexă. Pe baza acestor fapte s-a introdus în locul coeficientului de difuzie și a constantei de reacție, mărimile coeficient efectiv de difuzie (D^*) și constanta efectivă de reacție (K^*). Ecuația (I.6.38) de exemplu, se scrie sub forma:

$$\zeta = \frac{r\sqrt{\frac{4D^*}{r}\int_{C^e_{A_K}}^{C_{A_K}} K^* f(C_{A_K})\,\mathrm{d}C_{A_K}}}{2L \cdot K^* f(C_{A_K})}. \tag{I.6.44}$$

Dacă se notează cu $l(O-L)$ lungimea porului, cu x distanța în direcția perpendiculară pe suprafața exterioară a granulei, mărimea φ definită prin relația:

$$\varphi = \frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}x},$$

este coeficientul coturilor. Mărimea φ ține seama că direcția porului, pe care se face difuzia, poate forma un unghi cu direcția normală la suprafața granulei. Această mărime este firește, totdeauna mai mare ca unitatea și se plasează între 3—6. Ea poate fi apreciată încercînd transformarea modelului structurii poroase reale în modele simple. Coeficientul efectiv de difuzie poate fi determinat prin intermediul relației:

$$D^* = \frac{\varepsilon_p}{\varphi}\left(\frac{1}{D} + \frac{1}{D_K}\right)^{-1}. \tag{I.6.45}$$

Coeficientul de difuzie K n u d s e n (D_K) poate fi calculat prin relația:

$$D_K = \frac{4r}{3}\sqrt{\frac{2RT}{\pi M_{A_i}}}, \tag{I.6.46}$$

r este raza porului și M_{A_i} pondul molar al lui A_i.

Constanta efectivă de reacţie se poate calcula printr-o relaţie de forma:

$$K^* = 2\pi n_p^s r \varphi K. \qquad \text{(I.6.47)}$$

n_p^s este numărul porilor pe unitatea de suprafaţă exterioară a granulei. În cazul absenţei difuzei Knudsen se poate folosi şi relaţia:

$$D^* = \frac{4\pi n_p^2 \cdot r^2}{4\varphi} \cdot D. \qquad \text{(I.6.48)}$$

6.5. ANALIZA PROCESULUI

6.5.1. Cercetarea experimentală pentru stabilirea condiţiilor necesare pentru desfăşurarea procesului după un anumit mecanism macrocinetic

În anumite condiţii hidrodinamice, termice, de transformare şi de transfer de masă procesul se desfăşoară, la scară de laborator sau la scară industrială, după un anumit model macrocinetic. Aceste condiţii trebuie stabilite pe cale experimentală şi în cazul proceselor de contact, ca şi al tuturor celorlalte procese chimice industriale. Odată stabilite aceste condiţii, apare posibilitatea găsirii modelului macrocinetic după care se desfăşoară sau se va desfăşura şi un proces de contact. După aceasta, făcîndu-se apel în general la un reactor ideal, se precizează modelul matematic.

În cercetarea cinetică şi macrocinetică a proceselor de contact se folosesc cu precădere metodele dinamice de cercetare, cu flux continuu sau cu recirculaţie. Interpretarea datelor experimentale sau chiar organizarea experienţei se face, în principal, după metode diferenţiale sau integrale. Parametrul cel mai general şi mai sigur pentru controlul desfăşurării procesului este concentraţia reactanţilor sau a produselor de reacţie. Pe baza bilanţurilor tuturor componentelor se calculează gradul de transformare, care se va introduce în ecuaţiile sistemului. Aceasta constituie şi o metodă de control şi de aceea este răspîndită în astfel de cercetări. Pentru obţinerea rezultatelor corecte este necesar să se asigure regimul izoterm, stabilizarea presiunii, stabilizarea compoziţiei iniţiale şi a debitului fazei gazoase iniţiale.

Ca reactoare experimentale se aleg, în primul rînd, cele care se aproprie cît mai mult posibil de reactoarele cu deplasare sau cu amestecare ideală. Reactoarele experimentale se diferenţiază în reactoare diferenţiale şi integrale. În reactorul diferenţial se determină direct viteza de reacţie, iar în cel integral se determină cantitatea de substanţă care a intrat în reacţie într-o anumită perioadă de timp, sau într-o anumită porţiune a reactorului, aşa dar, valori care reprezintă o integrală a vitezei procesului în timp

sau de-a lungul reactorului. În reactorul diferențial viteza procesului este constantă, avînd o anumită valoare medie în interiorul reactorului. Aceasta înseamnă că variațiile de compoziție în reactorul experimental sînt practic neglijabile și că acesta se identifică cu reactorul cu amestecare ideală. În reactorul integral viteza de reacție variază de-a lungul reactorului și această variație trebuie să se apropie cît mai mult de aceea specifică reactorului cu deplasare ideală.

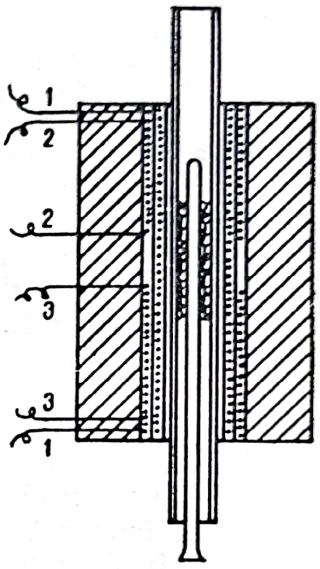


Fig. I.6.11 — Reactor integral de contact
1,2,3 — spirale de încălzire.

Reactoarele integrale de laborator sînt în general, tuburi a căror construcție este determinată de condițiile de menținere a regimului termic. Se folosesc tuburi de sticlă greu fuzibilă, tuburi de cuarț sau de metal, introduse în cuptoare tubulare. Construirea reactoarelor integrale cu flux continuu și cu cîmp uniform de temperatură întîmpină dificultăți destul de mari și de aceea se acordă o grijă deosebită perfecționării continui a unei astfel de tehnici de investigație. În figura I.6.11, este indicat un reactor integral sub forma unui tub de contact introdus într-un cuptor tubular. Reactoarele diferențiale se mai numesc reactoare fără gradient, reactoare cu amestecare ideală. Dintre tipurile de reactoare de acest fel și-a găsit o folosire mai largă reactorul experimental cu circulație reprezentat în figura I.6.12. Acest reactor constă dintr-o pompă de recirculație și o buclă de recirculație, care conține o cantitate dată de catalizator. Viteza de reacție este aceeași în întregul strat de catalizator.

Prin considerarea avantajelor și dezavantajelor în cercetarea unui proces concret dat se poate stabili care anume tip de reactor trebuie să se utilizeze. Interpretarea datelor experimentale prin metoda diferențială și integrală se efectuează luînd în considerație oricare dintre modelele macrocinetice posibile. În general, reactorul diferențial se pretează mai bine la cercetarea modelului macrocinetic transformare în stratul de adsorbție și modelul macrocinetic transfer în pori.

Cercetarea specială a influenței temperaturii, presiunii, compoziției inițiale și a vitezei de circulație a fazei gazoase permite, ca și în cazul altor tipuri de procese chimice, să se facă precizări asupra modelelor

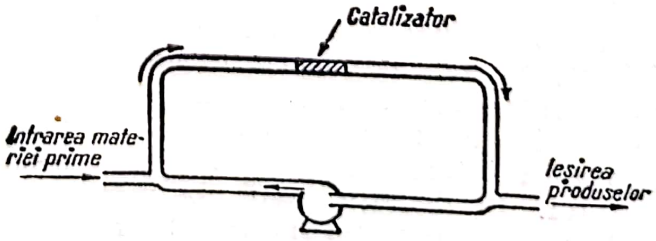


Fig. I.6.12 — Schema reactorului experimental cu recirculație.

macrocinetice. Aceste precizări se referă, mai ales, la determinarea mărimii intervalului de valori pentru fiecare parametru, corespunzătoare unui anumit model macrocinetic.

6.5.2. Productivitatea reactorului și gradul de transformare final

Problemele referitoare la productivitate, debit și grad de transformare final nu se deosebesc, în principiu, de cele tratate în cadrul procesului tip amestecare moleculară-reacție. De aceea, se subliniază numai cîteva probleme specifice. În conformitate cu ecuația (I.2.245) la un grad de transformare final fixat, productivitatea depinde de volumul reactorului și durata procesului. Creșterea volumului reactorului depinde, de această dată, de metoda de contact dintre faza gazoasă inițială și catalizator, precum și metoda folosită pentru realizarea succesiunii temperaturilor optime. În cazul folosirii stratului fix, volumul reactorului depinde, în principal, de căderea de presiune și de metoda de schimb de căldură folosită. În regimul adiabatic și la folosirea unei aceleași înălțimi a stratului de catalizator, volumul reactorului respectiv diametrul acestuia poate fi mărit oricît de mult. Valoarea maximă a diametrului va fi limitată de nivelul tehnicii constructive.

Pentru aceeași viteză a procesului și același volum al reactorului, productivitatea depinde de gradul final de transformare al reactantului valoros. Acesta din urmă poate varia în funcție de debitul de alimentare. De cele mai multe ori valoarea gradului de transformare este determinată nu numai de considerentele tehnologice, ci și de cele sanitare. În ultimul caz, dacă nu pot fi folosite metode economice de purificare a gazelor, se va micșora debitul de alimentare pentru a obține un grad de transformare cît mai apropiat de unitate. Reactorul de contact lucrează obișnuit în circuit deschis. Dacă însă într-un astfel de circuit nu se poate atinge un grad de transformare satisfăcător, se recurge la recirculare.

6.5.3. Structura optimă a granulei poroase și a stratului de catalizator

În conformitate cu relația (I.6.4), suprafața internă a catalizatorului folosit, depinde la o anumită porozitate a stratului, de raza porului și de porozitatea granulei. La o anumită valoare a razei porului, porozitatea granulei este funcție numai de lungimea porului. Se deduce, așa dar, că suprafața internă crește cu micșorarea razei porului și cu mărirea lungimii porului. Pe de altă parte, la mărirea lungimii porului scade gradul de utilizare a suprafeței interne. Se manifestă, astfel, două fenomene contra-

Scanned with OKEN Scanner

dictorii şi, ca urmare, este necesară determinarea structurii optime a granulelor poroase. Deoarece gradul de utilizare a suprafeţei interne este funcţie şi de temperatură şi grad de transformare rezultă că într-un reactor, de exemplu în reactorul etajat, granulele folosite în diferite etape trebuie să aibă o structură poroasă diferită.

Pentru o aceeaşi porozitate a granulei şi o aceeaşi rază a porului, suprafaţa internă depinde de porozitatea stratului de catalizator şi anume, creşte la scăderea acesteia. În acelaşi timp, micşorarea porozităţii stratului de catalizator determină creşterea căderii de presiune, respectiv mărirea cheltuielilor pentru deplasarea gazelor în stratul fix. Apar iarăşi două fenomene contradictorii, care impun determinarea structurii optime a stratului de catalizator.

6.5.4 Compoziția inițială optimă

Determinarea compoziţiei optime a fazei gazoase iniţiale este o problemă care, în principiu, se formulează şi se tratează ca şi în cazul procesului tip amestecare moleculară-reacţie. În cazul proceselor de contact şi mai ales al celor care au loc în stratul fix, compoziţia optimă a fazei gazoase iniţiale depinde şi de căderea de presiune în strat. Din această cauză, la stabilirea compoziţiei optime, este necesar să se ţină seama şi de acest fenomen. Metodele pentru determinarea compoziţiei optime depind, în mare măsură, de procesul concret şi de aceea nu sînt expuse aici.

6.5.5. Succesiunea temperaturilor optime

6.5.5.1. Metodele pentru determinarea temperaturii optime

Metodele pentru determinarea temperaturilor optime nu se deosebesc de cele tratate în cadrul procesului tip amestecare moleculară-reacţie. Temperatura optimă se poate calcula analitic prin intermediul relaţiei:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)\right]_{P,\eta_{AK}} = 0, \qquad \text{(I.6.49)}$$

sau pe cale grafică. Ecuaţia cinetică folosită în aceste calcule este firește diferită după modelul macrocinetic şi după modelul matematic al reactorului. Este util să se calculeze temperatura optimă în toate cazurile posibile. Trebuie subliniat că, în cazul proceselor de contact, temperatura optimă

are o semnificaţie reală, numai dacă valoarea acesteia se plasează în intervalul considerat. De cele mai multe ori se iau în consideraţie, pentru determinarea succesiunii temperaturilor optime, mai multe variabile. De această dată se va face apel la metode matematice de optimizare pentru efectuarea calculului.

6.5.5.2. Intervalul de temperatură în care lucrează catalizatorul

În timpul desfăşurării procesului, faza gazoasă, a cărei compoziţie se modifică continuu datorită reacţiei, este în contact permanent cu catalizatorul. Prin aceasta însă nu trebuie să aibă loc, practic, nici o reacţie între componentele din faza gazoasă şi cele din catalizator. De asemenea nu trebuie să aibă loc nici procese fizice care să ducă la modificarea compoziţiei chimice a catalizatorului, sau la modificarea structurii acestuia: procese de sublimare, de cristalizare, etc. În general, există un interval de temperatură în care reacţiile şi procesele fazice de tipul celor menţionate nu au loc sau pot fi neglijate. Acesta este intervalul de temperatură în care lucrează un anume catalizator.

Depăşirea limitei inferioare sau superioare a intervalului menţionat, duce la micşorarea activităţii catalizatorului şi la distrugerea acestuia într-un timp mai scurt sau mai îndelungat. Din această cauză nu se poate permite depăşirea acestor limite.

În desfăşurarea diferitelor procese de contact, poate să apară ca favorabilă o temperatură, care depăşeşte limita inferioară sau superioară. Pentru a se lucra la o astfel de temperatură trebuie preparat un alt catalizator, sau modificată compoziţia chimică şi structura celui existent.

6.5.5.3. Schimbul de căldură

Cele mai multe procese de contact din industria chimică anorganică sînt exoterme. În acest caz este nevoie să se elimine căldura degajată, pentru ca procesul să aibă loc după succesiunea temperaturilor optime. Procesul de eliminare de căldură, alcătuit din transferul de căldură de la suprafaţa de reacţie prin pori la suprafaţa exterioară a granulei, transferul de căldură de la suprafaţa granulelor către suprafaţa peretelui schimbătorului de căldură şi de la aceasta în interiorul agentului de răcire, este cercetat pentru calculul suprafeţei schimbătorului de căldură. Astfel de calcule pot duce la diversificarea şi adoptarea diferitelor metode de schimb de căldură.

În cazul reacţiilor puternic exoterme şi a folosirii stratului fix de catalizatori, la grade mici de transformare pînă la aproximativ 0,5 şi 0,6,

viteza de degajare de căldură în unitatea volumului de catalizator este așa de mare, încît practic nu poate fi eliminată pentru realizarea succesiunii temperaturilor optime. De aceea, se preferă ca în astfel de cazuri, să se realizeze procesul într-o primă etapă în regim adiabatic. La atingerea unei temperaturi apropiate de limita superioară, faza gazoasă este scoasă din strat și răcită în afara acestuia. Aceasta este, răcirea intermediară care poate fi realizată direct, prin amestecare cu gaze proaspete reci, sau indirect prin intermediul schimbătoarelor de căldură. După aceasta procesul poate decurge fie concomitent cu răcirea indirectă, fie după un nou regim adiabatic, o nouă răcire intermediară ș.a.m.d.

În cazul reacțiilor slab exoterme este posibilă realizarea succesiunii temperaturilor optime chiar de la începutul procesului, prin efectuarea răcirii indirecte concomitent cu desfășurarea procesului. Realizarea practică a schimbului de căldură este legată însă de greutăți, care determină un regim termic mai mult sau mai puțin apropiat de cel corespunzător temperaturilor optime. Uneori chiar și în acest caz se preferă, datorită avantajelor constructive, folosirea reactorului etajat cu regim adiabatic și cu răcire intermediară. În cazul răcirii concomitente, reactorul este, în general, alcătuit din țevi umplute total sau parțial cu catalizator. Această construcție permite, datorită diametrului mic al țevii înconjurată de agentul de răcire, o răcire eficientă.

În cazul reacțiilor endoterme procesul termic trebuie folosit, în primul rînd, pentru modelarea macrocinetică și respectiv, pentru descrierea matematică a procesului. De multe ori, cum s-a specificat deja, unul sau mai multe din procesele elementare care alcătuiesc aducerea căldurii pe suprafața de reacție pot furniza ecuația cinetică a întregului proces. Pentru a mări cît mai mult viteza procesului global de aducere a căldurii, se folosesc reactoarele cu țevi înconjurate cu gaze de ardere fierbinți, obținute chiar în spațiul corespunzător prin arderea unui combustibil gazos sau

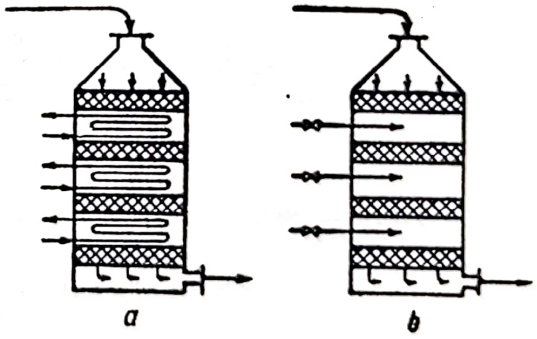


Fig. I.6.13 — Scheme cu reactoare etajate.

lichid. În stratul fluidizat, datorită vitezelor mari de transfer de căldură, sînt condiții mai bune pentru realizarea proceselor de contact endoterme.

În figura I.6.13 sînt indicate scheme de reactoare cu strat fix de catalizator și cu răcire intermediară prin intermediul schimbătoarelor de căl-

Scanned with OKEN Scanner

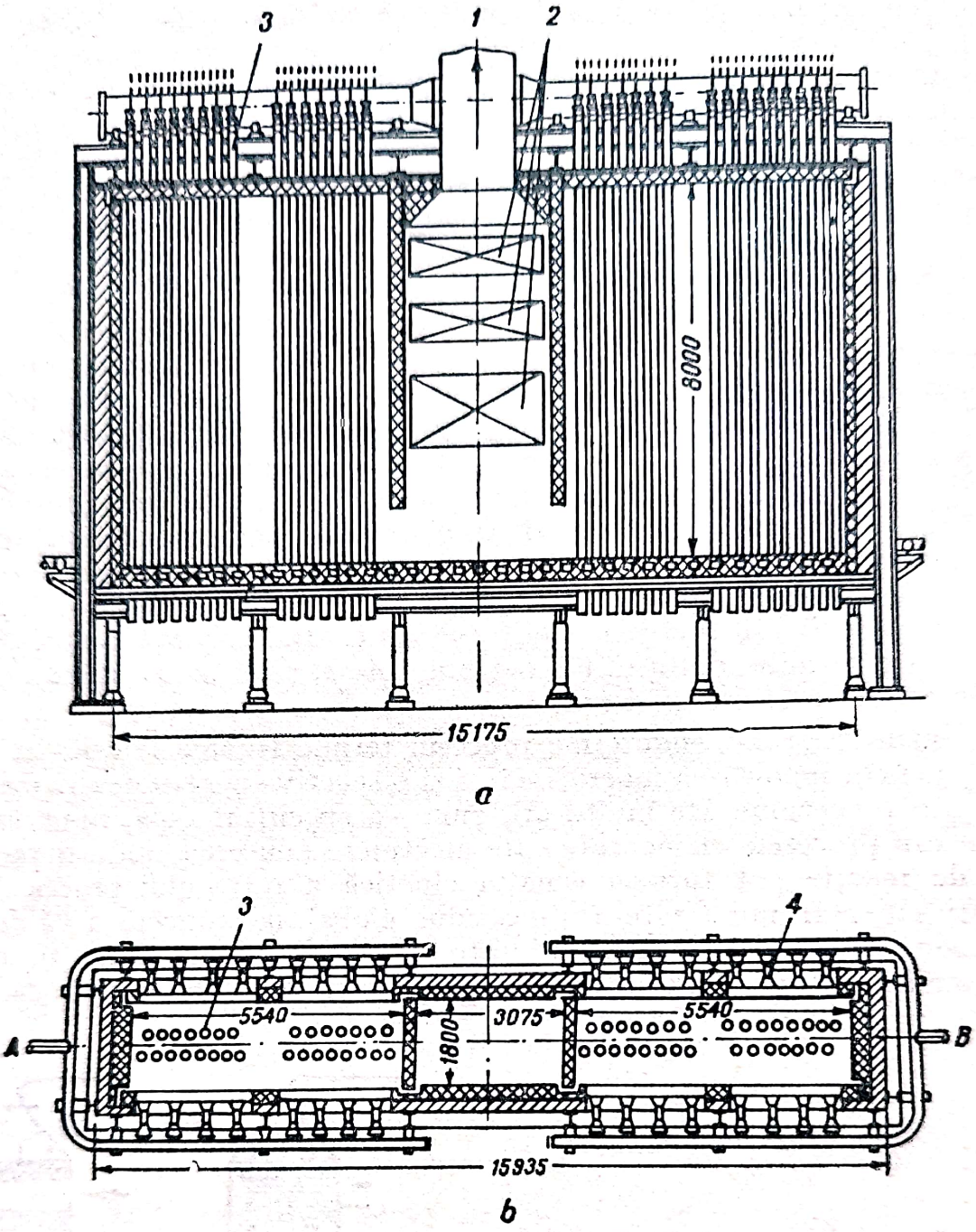


Fig. I.6.14 — Schema reactorului cu țevi pentru transformarea catalitică a metanului.

(a) — Secțiune longitudinală după *A-B*. *1* — ieșirea gazelor de ardere; *2* — agregatul pentru recuperarea căldurii; *3* — țevile cu catalizator. *(b)* — secțiune transversală. *4* — arzătoarele.

dură (*a*) și prin introducerea gazelor proaspete reci (*b*). În figura I.6.14, este indicat un reactor cu încălzire concomitentă cu desfășurarea procesului: secțiunea (*a*) și (*b*).

Scanned with OKEN Scanner

6.5.6. Stabilitatea regimului procesului

Reactorul real nu funcționează în regim riguros staționar. Fluctuațiile compoziției fazei gazoase inițiale, ale temperaturii și alte perturbații mici accidentale scot necontenit procesul din starea staționară. Perturbațiile pot provoca înlăturarea stării staționare prescrise și prin aceasta întreruperea practică a procesului. Dacă însă, sistemul scos, de o perturbație oarecare, din starea sa staționară, revine după încetarea factorului perturbator în starea inițială, starea respectivă se numește stabilă. Principala sursă de nestabilitate a proceselor de contact este nestabilitatea termică în cazul reacțiilor exoterme. Procesele de contact endoterme sînt totdeauna stabile.

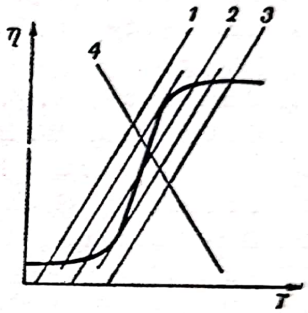


Fig. I.6.15 — Stabilitatea termică pe o granulă neporoasă.

Un regim care prin natura lui este nestabil, poate fi stabilizat într-un mod corespunzător prin realizarea unui sistem de reglare automată. Instabilitatea unui regim staționar complică problema conducerii procesului, deoarece cere instalarea unor sisteme de reglare mai perefecționate.

Pe o diagramă $\eta—T$, ca aceea indicată în figura I.6.15 intersecția dintre curba în S și dreapta căldurii degajate indică alături de valoarea η, valoarea temperaturii suprafeței granulei de catalizator. Cînd dreapta căldurii degajate se află în poziția (*2*), intersectează curba *S* în trei puncte. Regimul de temperatură corespunzător punctului mijlociu este nestabil. O perturbație de la starea staționară într-un sens sau altul duce la creșterea sau scăderea ulterioară a temperaturii și la îndepărtarea tot mai rapidă de la starea staționară. Intersecțiile cu dreptele (*1*) și (*3*) corespund regimurilor stabile și anume, regimului termic inferior și regimului termic superior. Intersecția cu dreapta (*4*) trasată pentru procesul endoterm, marchează de asemenea, un regim staționar stabil.

Bibliografie

Lucrări generale

1. Anderson, J., Robert, B. *Experimental Methods in Catalytie Research.* Academic Press, New-York, London, 1968.
2. Boreskov, K. G. *Kataliz v proizvodstve cernoi kislotî* N.T.I.X.L., Moskva, 1954.
3. Dydnszynski, Jan *Podstawy projektirowania reactóróv kontaktorvych.* Warsawa, 1969.
4. Gregg, S. J. *Adsorption, Surface Area and Porosity.* Academic Press, New-York, London, 1967.
5. Ioffe, I. I. Pismen L. M. *Cataliza eterogenă în ingineria chimică.* Editura tehnică București, 1967.

Scanned with OKEN Scanner

Publicații periodice

1. Aris, R. „Chem. Eng. Sci." 1961, vol. 15, **1**, pg. 4.
2. Balandin, A. A. „Kinetika i kataliz.", 1963, **6**, pg. 801.
3. Barker, J. J. „Ind. and. Eng. Chem." International Ed. 1965, vol. 57, 4, pg. 43.
4. Beror, J. M. „Przemysl Chemiczny", 1968, vol. 47, **12**, pg. 723.
5. Berkov, V. S. ș.a. „Him. Prom." 1964, **9**, pg. 38.
6. Blasiak, E. „Chemische Technik", 1963, vol. 15, **4**, pg. 237.
7. Boreskov, G. K., Slinko, M. G. „Him. prom." 1962, **6**, pg. 32.
8. Boreskov, G. K., Slinko, M. G. „Him. prom." 1964, **1**, pg. 22.
9. Calderbank, P. H. „Chem. Eng. Progress." 1953, **49**, pg. 585.
10. Carbeny, J. J. „British Chem. Eng." 1966, vol. 11, **9**, pg. 1011.
11. Cholette, A., Blanchet, J., Clantier, L. „Canad. Jour. Chem. Eng." 1960, **38**, pg. 1.
12. Chamaux, P. J. „Génie chimique." Chimie Industrie, 1966, vol. 95, **6**, pg. 1389.
13. Coughlin, W. R. „A. I. Ch. E. Journal, " 1967, vol. 13, **5**, pg. 1031.
14. Danckwerts, P. V. „Chem. Eng. Sci." 1953, vol. 2, **1**, pg. 1.
15. Froment, G. F. „Génie chimique." Chimie Industrie, 1966, vol. 95, **2**, pg. 41.
16. Ghelperin, I. I., Kazan, A. M. „Him. Prom." 1963, **2**, pg. 52.
17. van Heerden, C. „Ind, Chim. Belge." 1962, **8**, pg. 910.
18. Hlavacek, V. Marek, M. „Collect. Czech. Chem. Commun." 1968, vol. 33, **3**, pg. 718.
19. Katlanek, S. „Chemische Technik." 1968, vol. 20, **2**, pg. 65.
20. Kittrell, J. R. Mezaki, J. „Ind. and. Eng. Chem." International Ed. 1967, vol. 59. **2**, pg. 28.
21. Leder, F. „A. I. Ch. E. Journal", 1966, vol. 12, **6**, pg. 1057.
22. Panavano, G. „Journal Catalysis", 1967, vol. 8, **1**, pg. 29.
23. Satterfield, C. N. „Ind. and. Eng. Chem." International Ed. 1969, vol. 61, **6**, pg. 4.
24. Slinko, G. M. „Him. Prom." 1967, **9**, pg. 1.
25. Snogovskii, J. S. „Kinetika i kataliz." 1968, **9**, pg. 707.
26. Schneider, P., Mitschka, P. „Chem, Eng. Sci", 1969, vol. 24, **11**, pg. 1725.
27. Schroder, R. ș.a. „Chemie Ing. Technik", 1967, vol. 39, **13**, pg. 806.
28. Tajbl, G. D., Simons, B. J. „Ind. and. Eng. Chem." Fundamentals 1966, vol. 5, **2**, pg. 171.
29. Tiele, E. W. „Magyar kémikusok Lapja." 1969, vol, 24, **1**, pg. 43.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 7

PROCESUL CHIMIC TIP ADSORBȚIE-REACȚIE-FORMARE ȘI CREȘTERE DE GERMENI

7.1. STRUCTURA PROCESULUI TIP

Procesul chimic tip adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni se întîlnește în industria chimică anorganică sub forma proceselor de descompunere termică a solidelor, a proceselor cunoscute sub numele de prăjirea minereurilor sulfuroase, proceselor de dezagregare umedă a rocilor fosfatice, proceselor de corodare, etc. În general, una dintre fazele reactant ale acestui proces este solidă. Ecuația caracteristică a procesului tip adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni se scrie, de aceea, sub forma:

$$[A_1 + A_1'']_s + [A_2 + A_2'']_m \rightarrow [A_1' + A_1'']_s + [A_2'']_m \qquad \text{(I.7.1)}$$

S-a considerat, în cazul simplu reprezentat prin această ecuație, că există o singură reacție chimică și anume:

$$A_1 + A_2 \rightarrow A_1' \qquad \text{(I.7.2)}$$

În ecuația caracteristică (I.7.1) solidul este reprezentat ca o singură fază, adică o soluție solidă cu doi componenți. Solidul reactant este, obișnuit, în industria chimică anorganică un minereu sau o rocă. Un astfel de solid nu poate fi reprezentat totdeauna printr-o singură fază, ci și ca amestec de faze solide. În ecuația caracteristică dată, ca și în cele ce urmează se consideră însă, dacă nu se face o altă specificare, că solidul reactant este format dintr-o singură fază. În proces se formează o fază nouă și anume o fază solidă. Aceasta apare, în general, sub forma unei cruste care, la un moment dat, învelește partea nereacționată a solidului vechi. Forma geometrică a acestei cruste corespunde celei a solidului vechi. Prin crustă se înțelege obișnuit un strat de cristale în interiorul căruia rămîn pori, prin care pătrunde faza fluidă notată cu m. În absența unor astfel de pori, stratul de cristali este desemnat în general sub numele de peliculă. Mecanismul de trecere a componenților prin crustă este diferit de cel de trecere prin peliculă, adică printr-un strat solid compact.

Prin contactul dintre fazele reactant, în cazurile cele mai generale, apar ca posibile procesele de transformare și transfer de masă reprezentate în schema structurii de bază a procesului din figura I.7.1. Se constată

Fig. I.7.1 — Schema structurii de bază a procesului tip adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni.

că în acest tip de procese chimice are loc transferul numai a unuia dintre reactanţi şi anume a celui din faza fluidă. În schema dată nu apare nici un proces de transfer al reactantului A_1 prin faza solidă, deoarece se consideră că reacţia are loc în stratul de adsorbţie şi, ca urmare, mişcările particulelor chimice ale reactantului A_1 nu trebuie să fie luate în consideraţie la scara macroscopică. În cazul formării peliculei apare şi posibilitatea transferului reactantului A_1 prin aceasta. O astfel de structură a procesului ca şi specificul determinat de formarea peliculelor, nu sînt tratate aici; aceste aspecte se expun în cadrul problemelor de corodare şi al tehnologiilor concrete în care apar astfel de probleme.

În cazul considerat, procesul chimic este alcătuit din procesul elementar de transfer al reactantului A_2 prin faza fluidă (T_{A_2m}), din procesul de transfer al aceluiaşi reactant prin crustă (T_{A_2cr}), din procesul de adsorbţie al reactantului $A_2(Ads_{A_2})$ reacţia superficială a acestuia cu reactantul existent în faza solidă ($\bar{r}$) şi din procesele elementare de formare şi creştere de germeni ai fazei m ($f \cdot c \cdot g$). Acest mecanism macrocinetic corespunde granulei cu sîmbure nereacţionat din figura I.7.2 *a*. În cazul unei granule se poate forma crustă şi pe fiecare monocristal, ca în figura I.7.2.*b*. De această dată, joacă un rol important transferul reactantului A_2 pe marginea monocristalelor. În cele ce urmează se ia în consideraţie numai cazul I.7.2.*a*.—

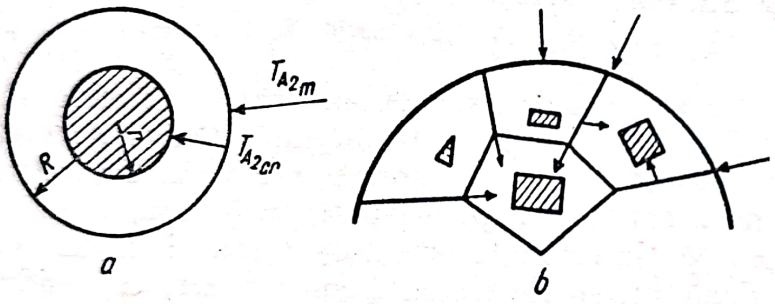


Fig. I.7.2 — Formarea crustei.

Mecanismul macrocinetic menţionat mai sus se referă, de fapt, nu la întregul proces, ci numai la etapa principală a acestuia. Întrucît acest tip de procese chimice include formarea şi creşterea de germeni, el este format, similar cu procesul tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni, din mai multe etape. De această dată se pot considera, pe baza datelor existente, trei etape: etapa inducţiei, etapa principală şi etapa finală. Etapa inducţiei şi cea finală joacă însă un rol puţin important în macrocinetica procesului.

Oricare dintre procesele de transformare de masă poate fi considerat ca însoţit de un efect termic. În cadrul acestui proces tip, toate procesele de transformare de masă desfăşurîndu-se în stratul de adsorbţie, în acesta are loc şi consumul sau degajarea de căldură. Către sau de la stratul de adsorbţie au loc procesele de transfer de căldură determinate de consumul sau degajarea de căldură. Ca şi în cazul proceselor de transfer de masă se vor distinge două tipuri de astfel de procese: transferul de căldură prin crustă şi transferul de căldură către sau de la suprafaţa exterioară

a fazei solide în volumul fazei fluide. În cazul reacțiilor endoterme, viteza acestor procese sau a unuia din ele poate reprezenta viteza procesului tip. Ecuația cinetică a unui astfel de proces elementar reprezintă modelul macrocinetic al procesului în condițiile date.

Contactul dintre faza reactant solidă și cea fluidă poate fi realizat după metode extrem de variate. Aceste metode pot fi grupate totuși în două grupe mari, pe baza continuității sau discontinuității fazei solide: metode de contact între faze reactante continui și metode de contact între faza solidă dispersată și faza fluidă continuă. Primele metode de contact dintre fazele reactant se întîlnesc în procesele de corodare sau de electrod, sub forma contactului dintre pereții reactorului și fluid, dintre electrod și electrolit. Metodele de contact dintre fazele reactante din cea de a doua grupă se pot împărți în: strat mobil, strat suspensie, strat fluidizat. Trebuie remarcat că, deoarece solidul reactant trebuie să se deplaseze continuu de la intrare spre ieșirea din reactor, nu se poate realiza stratul fix.

Stratul mobil apare sub forma clasică, ca de exemplu, în cuptoarele verticale de var, sau sub alte forme, ca de exemplu, cele specifice reactoarelor de prăjire a minereurilor sulfuroase cu platforme, reactoarelor cu șnecuri pentru deplasarea solidului, cuptoarelor rotative, etc. Faza fluidă curge în echi- sau contracurent cu faza solidă. Curgerea fazei fluide se abate, în genere, de la idealitate; viteza de curgere variază axial și radial. Se pot forma canale preferențiale și zone stagnante. Durata de staționare a unui bulgăre sau a unei granule diferă, în general, față de durata medie de staționare a solidului.

În stratul suspensie concentrația fazei solide este mai mică decît în stratul mobil. De aceea, se poate presupune că are loc o curgere a fazei fluide mai puțin depărtate de idealitate. De asemenea, se poate presupune o mai mică diferență între timpul de staționare al unei particule individuale și cel al solidului.

Stratul fluidizat folosit ca metodă de contact între fazele reactant este caracterizat prin dispersarea fazei fluide în faza continuă, formată din fluid și granule. Curgerea gazului sau lichidului în acest strat ocupă, cum se știe, o poziție intermediară între aceea corespunzătoare reactorului cu deplasare și cu amestecare ideală.

În cazul metodelor de contact dintre fazele reactant care implică dispersarea fazei solide se consideră elementul structural specific masei de reacție bifazice, respectiv granula, ca unitate a masei de reacție. Granula nu-și schimbă, în general, forma, deoarece se acoperă cu crustă. Compoziția granulometrică se poate modifica în timpul procesului.

7.2. STOICHIOMETRIA PROCESULUI

Faza reactant solidă este, așa cum s-a arătat deja, un minereu sau o rocă în cele mai multe procese chimice anorganice. În mod obișnuit se determină compoziția chimică a acestora, stabilind prin analiza chimică con-

ţinutul lor în elemente chimice. Compoziţia chimică se exprimă în procente masice ale elementelor, ca atare, sau calculate în oxizi etc. Pentru exemplificare, se indică în tabelul I.7.1 — compoziţia chimică a două tipuri de roci fosfatice.

Tabelul I.7.1

Zăcământ	P_2O_5 %	CaO %	SiO_2 %	$K_2O + Na_2O$ %	MgO %	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$ %	F %	SO_3 %	Cl %	CO_2 %
Apatită Kola	39,12	50,48	1,88	1,26	0,68	1,71	3,15	—	0,31	—
Fosforită Maroc	35,11	53,00	0,86	1,35	0,16	0,57	4,24	1,40	0,005	4,12

Pentru stabilirea compoziţiei masei de reacţie, respectiv pentru întocmirea bilanţurilor componentelor, se face apel în mod obişnuit la reactanţii şi produsele de reacţie corespunzătoare ecuaţiei sau ecuaţiilor stoichiometrice independente. De aceea, apare ca deosebit de importantă, problema exprimării compoziţiei chimice a fazei reactant solide funcţie de reactanţii corespunzători ecuaţiilor stoichiometrice independente, pe baza compoziţiei exprimată în mărimi care se pot determina direct prin analiza chimică. Acest lucru apare ca necesar şi datorită faptului că trecerea de la un mod de exprimare a compoziţiei la altul, poate fi uneori o sursă importantă de erori. Este deci util ca în cazul proceselor care aparţin tipului analizat să se elaboreze o metodă de întocmire a bilanţurilor pe baza compoziţiei fazei reactant solide, exprimată prin intermediul mărimilor care se pot determina direct prin analiza chimică.

Pentru exemplificare se indică, în continuare, metoda de întocmire a bilanţurilor componentelor în procesul obţinerii acidului fosforic prin metoda umedă. Materia primă solidă utilizată pentru obţinerea acidului fosforic se găseşte sub forma materialului complex al cărui mineral principal este fluorapatita. Faza lichidă iniţială cu care este tratată materia primă fosfatică pentru descompunere reprezintă soluţii corespunzătoare sistemului ternar $H_2SO_4 - H_3PO_4 - H_2O$.

Analiza sistemului de ecuaţii care descriu reacţiile dintre componentele principale arată că, în cazul formării bihidratului, independentă este numai reacţia descrisă prin ecuaţia (I.7.3).

$$Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 10H_2SO_4 + pH_3PO_4 + sH_2O = \\ = 10CaSO_4 \cdot 2H_2O + (p + 6)H_3PO_4 + 2HF + (s - 20)H_2O \qquad (I.7.3)$$

Gradul de transformare al reactantului $Ca_{10}(PO_4)_6F_2(\eta_{ap})$ se definește prin intermediul relațiilor:

$$\eta_{ap} = \frac{n^o_{ap} - n_{ap}}{n^o_{ap}} = \frac{n^o_{H_2SO_4} - n_{H_2SO_4}}{10n^o_{ap}} = \frac{n^o_{H_2O} - n_{H_2O}}{20n^o_{ap}} =$$

$$= \frac{n_{CaSO_4 \cdot 2H_2O}}{10n^o_{ap}} = \frac{n_{H_3PO_4} - n^o_{H_3PO_4}}{6n^o_{ap}} = \frac{n_{HF}}{2n^o_{ap}}$$

Trecerea de la această relație la ecuațiile de bilanț ale componentelor principale se poate face în funcție de compoziția rocii fosfatice determinată prin analiza chimică. Componentele principale, date prin analiza chimică, a căror transformare se urmărește sînt CaO, P_2O_5 și F și, ca urmare, ecuațiile de bilanț trebuie exprimate prin intermediul fracțiilor de masă ale acestora, respectiv $\bar{x}^o_{CaO}$, $\bar{x}^o_{P_2O_5}$, $\bar{x}^o_F$. În același timp se constată că gradul de transformare al apatitei este egal cu gradul de transformare al oricărui component din faza solidă și respectiv cu gradul de transformare al fazei solide inițiale, conform relațiilor, care urmează. Dacă se notează cu $\bar{x}^o_A$ fracția de masă a oricărui component din faza solidă inițială și dacă se ține seama de faptul că această mărime rămîne neschimbată în cursul procesului, rezultă:

$$\eta_{ap} = \frac{n^o_{ap} - n_{ap}}{n^o_{ap}} = \frac{m^o_{[]_s}\bar{x}^o_{ap} - m_{[]_s}\bar{x}^o_{ap}}{m^o_{[]_s}\bar{x}^o_{ap}} =$$

$$= \frac{m^o_{[]_s}\bar{x}^o_A - m_{[]_s}\bar{x}^o_A}{m^o_{[]_s} \cdot \bar{x}^o_A} = \frac{m^o_{[]_s} - m_{[]_s}}{m^o_{[]_s}}.$$

Așadar,

$$\eta_{ap} = \eta_{[]_s}$$

În vederea utilizării relațiilor prezentate și a obținerii unor ecuații de bilanț reale se înlocuiește mărimea n^o_{ap} cu mărimea echivalentă $n^o_{CaO}/10$ în toate ecuațiile de bilanț ale componentelor care depind direct de conținutul în CaO al rocii fosfatice și cu $n^o_{P_2O_5}/3$ în toate ecuațiile de bilanț ale componentelor care depind direct de conținutul în P_2O_5 al rocii fosfactice.

Se pot elabora, în acest fel, relațiile care descriu compoziția chimică a masei de reacție, în orice moment al evoluției procesului exprimate prin compoziția inițială a fazelor reactante și gradul de transformare al fazei solide.

Așa dar, pentru masa de reacție în ansamblul său, se pot obține relații de bilanț care au un caracter general și pot fi folosite în condițiile formării bihidratului pentru orice tip de materie primă fosfatică. Exprimate în unități de masă relațiile au formele prezentate în continuare:

$$m_{ap} = \frac{M_{Ca_{10}(PO_4)_6F_2}}{3M_{P_2O_5}} \bar{x}^o_{P_2O_5} \cdot m^o_{[]_s}\left(1 - \eta_{[]_s}\right) = 2{,}36\, m^o_{[]_s}\bar{x}^o_{P_2O_5}\left(1 - \eta_{[]_s}\right).$$

$$m_{H_2SO_4} = m^o_{H_2SO_4} - \frac{M_{H_2SO_4}}{M_{CaO}} \bar{x}^o_{CaO} m^o_{[]_s}\eta_{[]_s} = m^o_{H_2SO_4} - 1{,}748\bar{x}^o_{CaO}m^o_{[]_s}\eta_{[]_s}.$$

$$m_{H_2O} = m^o_{H_2O} - \frac{2M_{H_2O}}{M_{CaO}} \bar{x}^o_{CaO} m^o{}_s \eta_{[]_s}(1 - \varphi) =$$

$$= m_{H_2O} - 0{,}6419 \bar{x}^o_{CaO} m^o_{[]_s} \eta_{[]_s}(1 - \varphi);$$

$$m_{H_3PO_4} = m^o_{H_3PO_4} + \frac{2M_{H_3PO_4}}{M_{P_2O_5}} \bar{x}^o_{P_2O_5} m^o_{[]_s} \eta_{[]_s} =$$

$$= m^o_{H_3PO_4} + 1{,}3803 \bar{x}^o_{P_2O_5} m^o_{[]_s} \eta_{[]_s}.$$

$$m_{CaSO_4} = \frac{M_{CaSO_4}}{M_{CaO}} \bar{x}^o_{CaO} m^o_{[]_s} \eta_{[]_s} = 2{,}427 \bar{x}^o_{CaO} m^o_{[]_s} \eta_{[]_s}.$$

Considerînd fracţia de sulfat de calciu care rămîne în soluţie ca fiind dată prin relaţia:

$$\varphi = \frac{n_{CaSO_4[]_s}}{n_{CaSO_4}},$$

şi corespunzător $(1 - \varphi)$ fracţia insolubilă a acestuia, cantitatea de sulfat de calciu care trece în faza solidă va fi exprimată prin relaţia:

$$m_{CaSO_4[]_s} = 2{,}427 \bar{x}^{\,o}_{CaO} \cdot m^o_{[]_s} \cdot \eta_{[]_s}(1 - \varphi)$$

$$m_{F^-} = \bar{x}^o_{F^-} \cdot m^o_{[]_s} \cdot \eta_{[]_s}.$$

Bilanţul termic se întocmeşte pentru faza solidă şi pentru faza fluidă, pe baza bilanţurilor corespunzătoare ale fazelor.

7.3. CARACTERIZAREA SOLIDULUI

Minereurile şi rocile sînt sfărîmate şi măcinate, înainte de introducerea lor în linia tehnologică. Uneori materialul mărunt este prealabil granulat sau brichetat. Ansamblul corespunzător de granule are o serie de caracteristici, care trebuie cunoscute în vederea desfăşurării procesului chimic.

Mărimile care caracterizează obişnuit un ansamblu oarecare de granule sînt: mărimea şi forma, spectrul granulometric, suprafaţa specifică, porozitate, unghiul de taluz natural, etc. Forma unei granule este în general, neregulată şi caracterizarea mărimii acesteia are un anumit caracter convenţional. În mod obişnuit se exprimă forma granulei neregulate prin referire la un corp geometric şi, în special, la sferă. În ultimul caz, mărimea granulei poate fi exprimată prin intermediul unui singur parametru şi anume prin diametru.

Mărimea unei granule neregulate a unui solid compact se exprimă obișnuit prin intermediul diametrului echivalent sau al celor trei dimensiuni liniare principale: lungimea (L), lățimea (l), și înălțimea (h). În primul caz, se determină prin cîntărire masa, volumul și respectiv densitatea; din volum se calculează diametrul sferei, aria suprafeței sale, suprafața specifică etc. Aceste mărimi au caracterul de mărimi echivalente. Dacă printr-o metodă oarecare se poate măsura aria suprafeței reale a graniței, se calculează factorul de formă. Acesta din urmă este definit, cum se știe, ca fiind raportul dintre aria suprafeței echivalente și a celei reale. În cel de al doilea caz, se măsoară L, l și h și se calculează diametrul mediu (d_m). Pentru calcul se pot folosi relații de diferite forme:

$$d_m = \frac{L \cdot l}{2}; \quad d_m = \sqrt{\frac{L \cdot l}{2}}; \quad d_m = \sqrt{L \cdot l},$$

$$d_m = \sqrt[3]{L \cdot l \cdot h}; \quad d_m = \frac{\sqrt{2(Ll + lh + Lh)}}{6}; \quad d_m = \frac{L + l + h}{3}.$$

Cu ajutorul diametrului mediu se calculează apoi volumul mediu, suprafața medie a graniței, suprafața specifică medie, etc.

Mărimea unei granule neregulate a unui corp solid poros poate fi caracterizată ca și granula compactă. De această dată se preferă mărimile echivalente referitoare la solid și nu la întreaga granulă. Ori de cîte ori este nevoie se măsoară volumul și distribuția porilor.

Mărimea unei granule dintr-un ansamblu se exprimă firește prin aceleași mărimi. Pentru determinarea diametrului echivalent este suficient de cele mai multe ori, să se măsoare densitatea medie a întregului ansamblu sau a unei probe luate din acesta. În unele cazuri este însă necesar să se recurgă la separarea claselor de densitate prin una din metodele analizei densimetrice și să se determine densitatea medie a fiecăreia din clasele separate din întregul material. Diametrul mediu se stabilește prin determinarea compoziției granulometrice. În acest scop se recurge la analiza uscată sau umedă prin site, la analiza în curent de apă sau prin sedimentare și respectiv la analiza cu ajutorul microscopului. Analiza granulometrică stabilește numărul de clase granulometrice N, masa m_i și numărul η_i de particule din fiecare clasă, precum și diametrele medii extreme d_i și d_{i+1} ale fiecărei clase. Diametrul mediu al unei granule dintr-o clasă este exprimat ca medie aritmetică:

$$d_m^i = \frac{d_i + d_{i+1}}{2}; \quad d_m^i = \frac{d_1 + d_2 + \ldots + d_n}{n_i}.$$

Cu ajutorul acestui diametru mediu se calculează volumul mediu, densitatea medie, suprafața medie a graniței, suprafața specifică medie, etc. a fiecărei granule din clasa dată. Pentru calculul diametrului mediu al unei granule din întregul ansamblu, se poate recurge la oricare din mări-

mile de mai sus. Astfel, pe baza diametrelor granulelor dintr-o clasă, se stabileşte relaţia:

$$d_m^d = \frac{\sum_1^m d_m^i n_i}{\sum_1^m n_i},$$

iar pe baza volumelor granulelor dintr-o clasă, relaţia:

$$d_m^v = \sqrt{\frac{\sum_1^m (d_m^i)^3 n_i}{\sum_1^m n_i}}.$$

Pentru a scoate mai bine în evidenţă distribuţia granulelor după mărime, rezultatele analizei granulometrice se redau sub forma curbelor granulometrice de repartiţie.

7.4. CERCETAREA TERMODINAMICĂ

7.4.1. Proprietăţile fazei reactant solide

În condiţiile în care solidul poate fi considerat o substanţă pură sau o soluţie, proprietăţile sale se determină şi se corelează ca şi pentru o fază gazoasă sau lichidă. Dacă solidul este însă un minereu sau o rocă, problema determinării şi corelării proprietăţilor se complică. Această situaţie se datoreşte faptului că aceste solide sînt, de multe ori, amestecuri de faze; compoziţia fazică a solidului şi compoziţia chimică a fiecărei faze sînt în general necunoscute.

Ori de cîte ori este util şi posibil, trebuie să se determine proprietăţile fazei reactant solide prin măsurarea acestora într-o probă medie. Eficienţa unor astfel de măsurători directe se poate aprecia însă numai în funcţie de condiţiile locale. Dacă, dintr-un motiv sau altul, determinarea experimentală directă nu este eficientă, se va face un calcul aproximativ; pe baza compoziţiei chimice a solidului, se calculează valorile numerice ale proprietăţilor folosindu-se regula aditivităţii. Rezultatele obţinute se folosesc cu atenţie.

7.4.2. Stabilitatea solidului

Desfăşurarea procesului chimic tip adsorbţie-reacţie-formare şi creştere de germeni cere, în general, o temperatură cît mai ridicată. Prin încălzire, solidul nu-şi păstrează stabilitatea decît într-un anumit interval de tem-

Scanned with OKEN Scanner

peratură. În afara acestuia are loc fie descompunerea termică, fie schimbarea stării de agregare. Pentru stabilirea intervalului menționat este necesară cercetarea echilibrului descompunerii termice a solidului, precum și cercetarea echilibrului schimbării stării de agregare.

Cercetarea echilibrului descompunerii termice a solidului se poate efectua prin intermediul constantei echilibrului reacției chimice specifice sau prin determinarea experimentală a compoziției la echilibru și generalizarea datelor obținute, obișnuit, sub formă de diagramă.

Reacțiile specifice descompunerii termice pot fi, în genere, exprimate printr-o ecuație de forma:

$$\nu_{A_1} A_1 \rightleftharpoons \nu_{A_1'} A_1' + \nu_{A_2'} A_2' \tag{I.7.4}$$

Ecuația caracteristică a procesului de descompunere termică are forma:

$$[A_1 + A'']_s \rightarrow [A_1' + A_1'']_s + [A_2' + A_2'']_g. \tag{I.7.5}$$

Constanta de echilibru a reacției chimice este dată, în cazul general, prin relația:

$$K_a = \frac{a_{A_1'}^{\nu_{A_1'}} \cdot f_{A_2'}^{\nu_{A_2'}}}{a_{A_1}^{\nu_{A_1}}}.$$

În cazul general, dependența activității de compoziție nefiind cunoscută, echilibrul trebuie să se determine prin experiență directă. Datele experimentale se generalizează sub forma diagramelor de echilibru $p_{A_2'} - T$. Calculul pe baza constantei de echilibru și a relațiilor termodinamice corespunzătoare se poate face în două cazuri: A_1 și A_1' sînt și rămîn substanțe pure în timpul desfășurării procesului, cît și cazul cînd în sistemul $A_1 - A_1'$ se formează soluții solide care se supun legilor soluției ideale sau soluției de diluare infinită.

În primul caz menționat, constanta de echilibru este dată de relația:

$$K_a = \frac{\left(a_{A_1'}^{o}\right)^{\nu_{A_1'}} \left(f_{A_2'}^{o}\right)^{\nu_{A_2'}}}{\left(a_{A_1}^{o}\right)^{\nu_{A_1}}}. \tag{I.7.6}$$

Activitățile și fugacitatea se referă la substanțele pure și nu sînt funcții de compoziție. La presiuni foarte mari activitățile substanțelor solide pure se calculează după ecuația cunoscută

$$\ln a = \frac{V(P-1)}{RT},$$

iar fugacitatea după metode de asemenea cunoscute. La presiuni moderate sau mici activitățile sînt egale cu unitatea și, ca urmare, ecuația (I.7.6) poate fi scrisă sub forma:

$$K_f = \left(f_{A_2'}^{o}\right)^{\nu_{A_2'}}, \tag{I.7.7}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau,

$$K_p = \left(p^o_{A'_2}\right)^{\nu_{A'_2}}.$$

De cele mai multe ori descompunerea termică a oxizilor, sulfurilor, carbonaţilor, sulfaţilor, hidraţilor (cristalohidraţi), molibdaţilor, etc. decurge, în condiţiile industriale actuale, la presiunea atmosferică. În acest caz, presupunînd $\nu_{A'_2} = 1$, se ia în consideraţie ecuaţia:

$$K_p = p_{A'_2}. \tag{I.7.8}$$

Mărimea $p_{A'_2}$ este presiunea parţială de echilibru a produsului respectiv de reacţie şi este numită frecvent tensiune de disociere. Constanta de echilibru este egală cu tensiunea de disociere şi fiind funcţie numai de temperatură, poate fi calculată prin intermediul ecuaţiei cunoscute:

$$\Delta_R G^o_T = -RT \ln K_p = -RT \ln p_{A'_2}.$$

Rezultatele obţinute prin calcul se redau sub forma diagramelor $\Delta_R G - T$ sau $p_{A'_2} - T$. Pentru construcţia diagramei entalpie liberă-temperatură se obişnuieşte să se scrie reacţia în modul următor:

$$\nu_{A'_1} A'_1 + \nu_{A'_2} A'_2 \rightleftharpoons \nu_{A_1} A_1.$$

De aici:

$$K_p = \frac{1}{p_{A'_2}}; \qquad \Delta_R G^o_T = 4{,}575\ T \lg p_{A'_2}.$$

Mai departe, se introduce presiunea parţială iniţială $p^o_{A_2}$ şi se scrie:

$$\Delta_R G = 4{,}575 T (\lg p_{A'_2} - \lg p^o_{A'_2});$$

sau:

$$\Delta_R G = \Delta_R G^o_T - 4{,}575\ T \lg p^o_{A_2}. \tag{I.7.9}$$

Valorile negative ale entalpiei libere vor confirma formarea compusului A_1 şi cele pozitive descompunerea lui.

Cu ajutorul ecuaţiei (I.7.9) şi pentru o anumită valoare $p^o_{A_2}$ se construieşte curba caracteristică substanţei date pe diagrama $\Delta_R G - T$. În

figura I.7.3, este reprezentată curba corespunzătoare valorii $p^{\circ}_{A_2'} = 1$. În acest caz $\Delta_R G = \Delta_R G_T$. Curba împarte diagrama în două domenii notate cu *I* şi *II*. În domeniul *I* faza solidă stabilă este substanţa A_1, iar în domeniul *II* substanţa A_1'. Într-un sistem al cărui punct figurativ este *M* are loc formarea substanţei A_1 iar în sistemul cu punctul figurativ *N* are loc descompunerea acesteia. Segmentele MM' şi NN' exprimă cantitativ forţa motoare a procesului de formare şi respectiv a celui de descompunere. În cazul existenţei în sistemul iniţial al aceleaşi substanţe gazoase, care se formează şi în procesul de descompunere, se poate vorbi de un început de descompunere termică. Această temperatură reprezintă limita inferioară la care poate avea loc descompunerea termică, funcţie de particularităţile fazei gazoase din reactor şi, ca urmare, o mărime importantă în practică. Valoarea ei numerică este dată de intersecţia curbei şi axei temperaturilor din figura I.7.3. Această temperatură este notată în figură cu T_{id}.

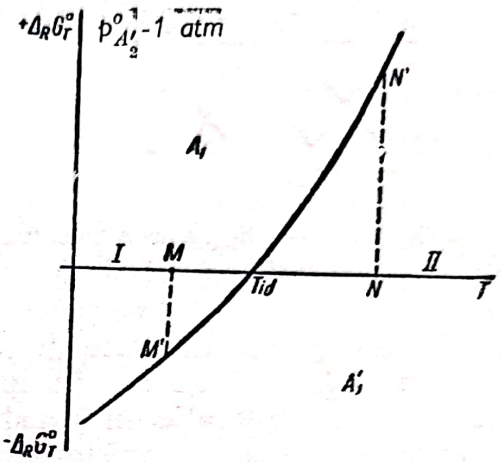


Fig. I.7.3 — Variaţia entalpiei libere funcţie de temperatură şi starea iniţială a sistemului.

Pentru compararea stabilităţii diferitelor substanţe dintr-o anumită grupă-oxizi, sulfaţi, sulfuri, carbonaţi, etc.— se construiesc curbele caracteristice pentru fiecare substanţă din grupa respectivă. Aşa de exemplu, se construiesc diagrame pentru oxizi, sulfaţi, sulfuri, etc. O astfel de diagramă are înfăţişarea indicată în figura I.7.4. Pe diagramă se găsesc valorile T_1, T_2, T_3, şi T_4, intersecţiile curbelor (*1*), (*2*), (*3*) şi (*4*) cu axa temperaturilor, care reprezintă limita inferioară a temperaturilor de descompunere termică a substenţei date, pentru compoziţia dată a fazei gazoase. De asemenea se constată că, în condiţiile date, substanţa (*1*) este cea mai puţin stabilă şi (*4*) cea mai stabilă. În condiţiile marcate prin punctul figurativ *M*, se descompun numai substanţele (*1*) şi (*2*).

Metoda descrisă se foloseşte alături de o metodă mai veche a cercetării variaţiei tensiunii de disociere cu temperatura şi care constă în construcţia diagramei $p_{A_2'} - T$ sau $\lg p_{A_2'} - T$. Pentru construcţia acestei diagrame se face apel, în cazul analizat aici, la ecuaţia (I.7.8). Metoda, ca atare, are posibilităţi de generalizare mai restrînse. În figura I.7.5, este reprezentată o curbă pentru o substanţă oarecare A_1 în diagrama $p_{A_2'} - T$. Dacă în sistem $p_{A_2'}$ are valoarea $(p_{A_2'})_1$, limita inferioară a temperaturii de descompunere termică este T_{id}. În domeniul I presiunea parţială a componentului gzos A_2' este mai mare decît presiunea lui de echilibru şi, ca urmare, în acest domeniu are loc formarea substanţei A_1. În domeniul *II* presiunea de echilibru este mai mare decît cea reală, ceea ce înseamnă descompunerea combinaţiei A_1.

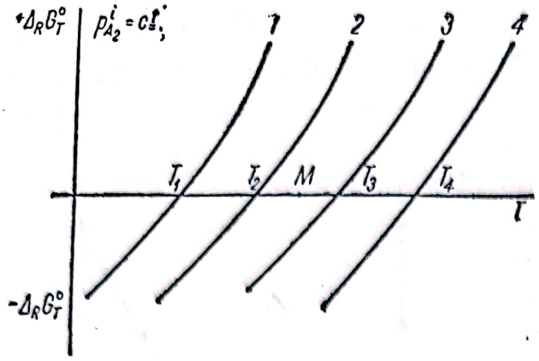


Fig. I.7.4 — Diagrama schematică a stabilității carbonaților.

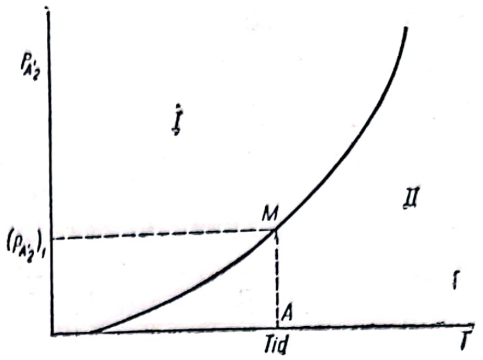


Fig. I.7.5 — Variația tensiunii de disociere cu temperatura.

Transformările de stare de agregare sau cele polimorfice ale substanței A_1 sau A_1', dacă au loc în intervalul de temperatură cercetat, trebuie luate în considerație în construcția curbelor din oricare din diagramele menționate. Aceste transformări sînt evidențiate pe diagramă prin schimbarea pantei. De asemenea trebuie subliniat că, la un grad de dispersie mare a substanțelor solide, este necesar să se țină seama în calculul entalpiei libere și de lucru de formare a suprafeței.

În calculul echilibrului reacției chimice corespunzătoare descompunerii termice a unei substanțe, care formează componentul principal al unui minereu sau al unei roci, nu se pot lua în considerație toate impuritățile. De asemenea, nu se știe totdeauna dacă componenții minereului se comportă în procesul descompunerii termice ca inerte sau ca reactanți, dacă formează sau nu soluții solide, etc. Din această cauză, calculul echilibrului chimic are valabilitate între anumite limite și, ca urmare, pot să apară discordanțe între valorile experimentale și cele calculate. Calculul teoretic considerat ca avînd o valabilitate absolută, poate duce la concluzii greșite în unele probleme, importante pentru desfășurarea procesului la scară industrială. Din motivele menționate, cercetarea termodinamică a reacției de descompunere a componentului principal este, uneori, însoțită și de cercetarea experimentală directă.

În cazul formării soluțiilor solide, acestea din urmă pot corespunde solubilității reciproce nelimitate a substanțelor, sau solubilității parțiale a uneia dintre substanțe în cealaltă. În primul caz, dacă soluția este ideală, se poate admite că activitatea componentului este egală cu fracția molară a acestuia; în cel de al doilea caz, se poate considera că activitatea este egală cu raportul dintre fracția molară a soluției nesaturate și fracția molară a soluției saturate. Constantele de echilibru se vor exprima prin relațiile:

$$K_x = \frac{x_{A_1'}^{\nu_{A_1'}} \cdot f_{A_2'}^{\nu_{A_2'}}}{x_{A_1}^{\nu_{A_1}}} \quad \text{sau} \quad K_x = \frac{x_{A_1'}^{\nu_{A_1'}} \cdot p_{A_2'}^{\nu_{A_2'}}}{x_{A_1}^{\nu_{A_1'}}}, \qquad \text{(I.7.10)}$$

și respectiv:

$$K_x = \frac{x_{A_1'}^{\nu A_1'} \cdot \left(x_{A_1}^{\nu A_1}\right)_{max}}{x_{A_1}^{\nu A_1'} \left(x_{A_1'}^{\nu A_1'}\right)_{max}} p_{A_2'}^{\nu A_2'} . \qquad (I.7.11)$$

În cazul soluțiilor solide cu solubilitate limitată se pot face și alte simplificări. Obișnuit, procesul de descompunere termică este însoțit în faza inițială de formarea unei soluții solide de A_1' în A_1 și odată atinsă saturația, compoziția soluției solide rămîne constantă. În faza finală se poate forma o soluție solidă de A_1 în A_1'. Ținînd seama de o astfel de situație, se poate admite că în faza inițială $a_{A_1} = 1$ și relația (I.7.11) devine:

$$K_x = \frac{x_{A_1'}^{\nu A_1'}}{\left(x_{A_1'}^{\nu A_1'}\right)_{max}} p_{A_2'}^{\nu A_2'} .$$

În faza intermediară, activitatea soluției solide cu concentrația constantă se consideră, cum se știe, egală cu unitatea și, ca urmare, se poate scrie:

$$K_p = p_{A_2'}^{\nu A_2'} .$$

În faza finală, constanta de echilibru poate fi scrisă sub forma:

$$K_x = \frac{\left(x_{A_1}^{\nu A_1}\right)_{max}}{x_{A_1}^{\nu A_1}} \cdot p_{A_2'}^{\nu A_2'} . \qquad (I.7.12)$$

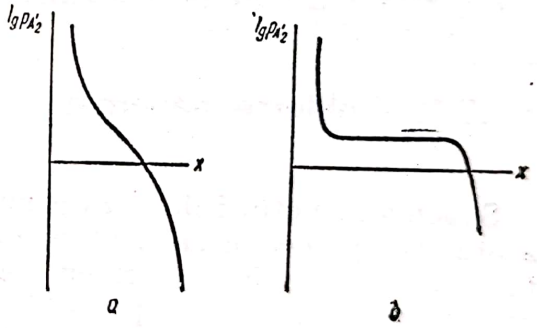


Fig. I.7.6 — Variația tensiunii de disociere cu compoziția.

În cazul formării soluțiilor, tensiunea de disociere este funcție și de compoziție. În figura I.7.6, sînt indicate diagrame $\lg p_{A_2'} - x$ în sisteme binare; curba din diagrama *a* reprezintă variația tensiunii de disociere cu compoziția, la temperatură constantă, în cazul solubilității nelimitate, iar cea din diagrama *b* în cazul solubilității limitate.

Stabilitatea solidului este legată, cum s-a arătat și de schimbarea stării de agregare. Cercetarea echilibrului stării de agregare se face prin experimentare directă. De cele mai multe ori interesează firește topirea, respectiv temperatura de apariție a fazei lichide în sistem. Aceasta reprezintă temperatura de topire a unui sistem binar, ternar, cuaternar, etc. în funcție de componentele principale și de impuritățile care trebuie luate în con-

sideraţie. Odată concretizate sistemele, folosind datele experimentale existente în îndrumătoarele de săruri, se poate stabili, în multe cazuri, natura şi temperatura de topire a eutecticului fără experimentare directă.

7.4.3. Echilibrul termodinamic al procesului propriu-zis

Acest echilibru se referă la reacţiile stoichiometrice independente, precum şi la echilibrul apariţiei fazei noi. Reacţiile stoichiometrice independente se manifestă, de cele mai multe ori, ca reacţii ireversibile. Există însă posibilitatea ca reactantul din faza solidă să participe în reacţii considerate secundare, care duc la formarea unor compuşi solizi stabili în condiţiile procesului. Cercetarea stabilităţii acestor compuşi duce la determinarea a ceea ce se numeşte gradul de transformare teoretic al fazei solide, în cadrul procesului tip adsorbţie-reacţie-formare şi creştere de germeni. Echilibrul apariţiei fazei noi este, dacă nu luăm în consideraţie raza critică corespunzătoare formării germenilor, echilibrul reacţiei de descompunere termică a produsului de reacţie format şi separat ca fază solidă nouă.

7.5. MODELAREA MACROCINETICĂ

7.5.1. Probleme generale

Schema structurii de bază a procesului tip, reprezentată în figura I.7.1, arată că procesele elementare de transformare şi transfer de masă se plasează, unele în raport cu celelalte, sub forma unui lanţ. În aceste condiţii, procesul tip se poate desfăşura după următoarele modele macrocinetice simple: modelul macrocinetic transfer reactant prin faza fluidă, prin crustă, adsorbţia reactantului, reacţia superficială, formarea şi creşterea de germeni. Sînt posibile firește şi modelele macrocinetice combinaţii ale modelelor simple.

În cazul reacţiilor endoterme procesul se poate desfăşura, cum s-a arătat deja, după modele macrocinetice transfer de căldură prin faza fluidă şi transfer de căldură prin crustă. Pentru descrierea matematică a procesului trebuie luate în consideraţie şi aceste modele macrocinetice. La descrierea matematică generală a procesului tip nu se va ţine seama totuşi de astfel de modele. Ele vor fi tratate însă în cadrul unor tehnologii concrete, ca de exemplu în tehnologia sodei amoniacale şi anume la descompunerea termică a calcarului, a carbonatului acid de sodiu, etc.

Scanned with OKEN Scanner

7.5.2. Reprezentarea modelelor macrocinetice

Modelul macrocinetic transfer reactant A_2 prin faza fluidă către suprafața exterioară a solidului se exprimă prin intermediul ecuației cinetice generale cunoscută:

$$\bar{q}_{A_2} = K_{T_{A_2[\,]_m}} C_{A_2}. \tag{I.7.13}$$

Valoarea coeficientului de transfer prin faza fluidă $K_{T_{A_2[\,]_m}}$, mecanismul de transfer considerat ca fiind necunoscut, se determină pe baza relațiilor stabilite prin generalizarea datelor experimentale, obținute pe modele fizice corespunzătoare.

Transferul prin crustă poate fi considerat, de multe ori, ca fiind molecular și pe această bază, modelul macrocinetic se va exprima prin ecuația cinetică corespunzătoare legii Fick:

$$-\bar{q}_{A_2} = D_{A_2} \frac{dC_{A_2}}{dx}. \tag{I.7.14}$$

Celelalte trei modele macrocinetice simple aparțin proceselor de transformare de masă. În stadiul actual de cunoaștere a procesului tip adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni, se pot înlocui cele trei modele prin unul singur — modelul macrocinetic transformare de masă. Ecuația acestui model se reprezintă fie sub forma ecuației cinetice a reacției chimice, scrisă pe baza cineticii formale, I.7.15, fie sub forma ecuațiilor cinetice corespunzătoare procesului elementar de formare a germenilor

$$-\bar{r}_{A_2} = KC^m_{A_2}, \tag{I.7.15}$$

tridimensionali sau a germenilor bidimensionali, fie, în fine, sub forma ecuației rezultate prin combinarea dintre formare și creștere de germeni. Ecuațiile cinetice respective nu se deosebesc de cele corespunzătoare, indicate în procesul tip amestecare moleculară-reacție-formare și creștere de germeni și anume ecuațiile (I.3.22), (I.3.29) și (I.3.34).

Formarea și creșterea germenilor, în cadrul procesului tip adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni, sînt procese care se desfășoară în imediata apropiere a stratului de adsorbție, în care se desfășoară reacția chimică superficială. Din această cauză, nu se poate considera existența unui proces macroscopic elementar de transfer al produsului de reacție către suprafața germenului. Procesul de creștere a germenilor este considerat, de această dată, ca un proces elementar și anume un proces elementar de transformare.

Scanned with OKEN Scanner

7.6. DESCRIEREA MATEMATICĂ A PROCESULUI

7.6.1. Metode pentru descrierea matematică

Pentru descrierea matematică a acestui tip de procese chimice industriale se poate face apel, în primul rînd, la modelul matematic al granulei sau al elementului structural. Prin aceasta se descrie desfăşurarea procesului într-o singură granulă, sau într-un singur element structural. După aceea, făcîndu-se apel la modelul matematic al reactorului continuu cu deplasare ideală a granulelor, sau cu amestecare ideală a granulelor, se trece la calculul procesului în întreg reactorul.

Există posibilitatea descrierii matematice şi prin intermediul modelului matematic al reactorului ideal, corespunzător masei de reacţie monofazică. Această ultimă metodă poate da probabil rezultate cu atît mai bune, cu cît granulele vor avea dimensiuni mai mici, respectiv cu cît se va putea asimila mai bine o masă de reacţie bifazică cu una monofazică.

Oricare ar fi metoda folosită pentru descrierea matematică, specificul acesteia depinde de modelul macrocinetic, regimul termic şi hidrodinamic. Procesul tip adsorbţie-reacţie-formare şi creştere de germeni poate decurge, dacă se realizează condiţiile necesare, după oricare din modelele macrocinetice menţionate. De asemenea poate decurge într-un regim izoterm, cît şi în unul adiabatic. Regimul hidrodinamic, real, se poate concretiza în formele destul de variate, menţionate deja în cadrul tratării structurii procesului.

7.6.2. Descrierea matematică după modelul macrocinetic transformare de masă

În cazul folosirii modelului granulei, procesul de transformare avînd loc pe suprafaţa exterioară a sîmburelui nereacţionat, ecuaţia bilanţului reactantului din faza solidă A_1 se exprimă prin relaţiile cunoscute:

$$-\rho^* \frac{dr}{d\tau} = (-\bar{r}_{A_1}),$$

sau

$$\frac{\rho^* R}{3(1-\eta)^{2/3}} \frac{d\eta}{d\tau} = (-\bar{r}_{A_1}). \qquad \text{(I.7.16)}$$

În condiţii izoterme, procesul care se desfăşoară într-o granulă se descrie prin sistemul format din ecuaţia modelului macrocinetic şi din ecuaţia de bilanţ.

Scanned with OKEN Scanner

Procesele reale care aparțin tipului de procese chimice tratat aici se desfășoară, de multe ori, în condițiile în care se poate considera că mărimea C_{A_2} din ecuația (I.7.15), are o valoare medie constantă. Prin introducerea modelului macrocinetic (I.7.15), ținînd seama că :

$$-\bar{r}_{A_1} = \frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_2}}(-\bar{r}_{A_2}), \tag{I.7.17}$$

se obțin relațiile :

$$-\rho^* \frac{dr}{d\tau} = \frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_2}}(-\bar{r}_{A_2}), \tag{I.7.18}$$

$$\frac{\rho^* R}{3(1-\eta)^{2/3}} \frac{d\eta}{d\tau} = \frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_2}}(-\bar{r}_{A_2}). \tag{I.7.19}$$

În condițiile izoterme, prin integrare se ajunge la :

$$\tau = \frac{\nu_{A_2}\rho^*}{\nu_{A_1}(-\bar{r}_{A_2})} \int_r^R dr = \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} \frac{\rho^*}{(-\bar{r}_{A_2})}(R-r), \tag{I.7.20}$$

au :

$$\tau = \frac{\nu_{A_2}\rho^* R}{(\nu_{A_1} 3(-\bar{r}_{A_2})} \int_0^\eta \frac{d\eta}{(1-\eta)^{2/3}} = \frac{\nu_{A_2}\rho^* R}{\nu_{A_1}(-\bar{r}_{A_2})}[1-(1-\eta)^{1/3}]. \tag{I.7.21}$$

Timpul de consum al granulei, care se notează cu τ_0, este atins în momentul cînd $r = 0$ sau $\eta = 1$. În conformitate cu relațiile (I.7.20) sau (I.7.21) se obține, pentru definirea timpului de consum al granulei, relația :

$$\tau_o = \frac{\nu_{A_2}\rho^* R}{\nu_{A_2}(-\bar{r}_{A_2})}.$$

Folosind acest termen, relațiile (I.7.20) și (I.7.21) pot fi scrise și sub forma :

$$\tau = \tau_o(R-r);$$

$$\tau = \tau_o[1-(1-\eta)^{1/3}].$$

De aici :

$$\frac{\tau}{\tau_0} = R - r = 1 - (1-\eta)^{1/3}. \tag{I.7.22}$$

În condițiile în care mărimea C_{A_2} nu poate fi considerată constantă, ea se înlocuiește prin intermediul relației

$$C_{A_2} = C^o_{A_2} - \frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_2}} C^o_{A_1} \eta.$$

Ecuația (I.7.15) devenind:

$$-\bar{r}_{A_2} = K\left(C^o_{A_2} - \frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_2}} C^o_{A_1} \eta\right)^m.$$

Dacă m este cunoscut prin determinări experimentale prealabile, această ecuație împreună cu ecuațiile (I.7.17), (I.7.18) sau (I.7.19), formează sistemul ecuațiilor de bază pentru descrierea matematică a procesului într-un element structural.

Dacă modelul macrocinetic proces de transformare de masă se concretizează, nu ca reacție, ci ca proces de formare al germenilor tridimensionali, mărimea $(-\bar{r}_{A_1})$ din ecuația de bilanț se va înlocui prin intermediul mărimii $\bar{w}_3$. Deoarece

$$\bar{w}_3 = \frac{dN_3}{S\,d\tau},$$

și

$$N_3 = \frac{m_{\square_s}}{m_g} = \frac{M_{A'_1} \cdot n_{A'_1}}{m_g},$$

rezultă:

$$-\bar{r}_{A_1} = \frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A'_1}} \frac{m_g}{M_{A'_1}} \bar{w}_3. \qquad \text{(I.7.23)}$$

$m_{\square_s}$, m_g, reprezintă masa fazei produs de reacție solidă, respectiv masa unei singure granule; $M_{A'_1}$ este masa molară a produsului de reacție A'_1.

În cazul cînd modelul macrocinetic este rezultatul combinării vitezelor de formare al germenilor tri — și bidimensionali, ecuația de bilanț se poate stabili într-o manieră specifică, similară cu aceea indicată în cadrul procesului tip amestecare moleculară-reacție-formare și creștere de germeni. O astfel de ecuație de bilanț are forma:

$$\frac{d\eta}{(1-\eta)\,d\tau} = v_g \frac{dN_3}{S\,d\tau} + N_g \frac{dr_g}{S d\tau} \qquad \text{(I.7.24)}$$

În condițiile în care $\bar{w}_3$ și $\bar{w}_2$ sînt constante, această ecuație poate fi adusă la forma generală:

$$\frac{d\eta}{(1-\eta)\,d\tau} = K\tau^m. \qquad \text{(I.7.25)}$$

Prin integrare se obține:

$$\eta = 1 - e^{-K\tau'''}. \tag{I.7.26}$$

Formarea și creșterea germenilor, în condițiile procesului tip adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni, au probabil loc la suprasaturație constantă și de aceea mărimile $\bar{w}_3$ și $\bar{w}_2$ sînt obișnuit constante. Într-adevăr, s-a constatat de multe ori, că procese aparținînd tipului menționat, sînt descrise matematic prin intermediul relației (I.7.26).

Trecerea de la descrierea matematică a procesului care se desfășoară într-o singură granulă, la descrierea procesului în întreg reactorul se face prin intermediul reactorului cu deplasare ideală sau amestecare ideală a granulelor. În cazul cînd granulele au aceeași mărime și se poate asimila trecerea granulelor printr-un reactor tubular, cu deplasarea ideală a granulelor, sistemul de ecuații care descriu desfășurarea procesului într-o singură granulă, este, în același timp, același și pentru desfășurarea procesului în întreg reactorul. Mărimea τ din ecuațiile date mai sus reprezintă și timpul spațial cu referire la faza solidă și care, în cazul deplasării ideale a granulelor, este egal cu timpul de staționare al unei granule, cît și cu timpul mediu de staționare al granulelor.

În cazul cînd granulele au aceeași mărime și se poate asimila trecerea granulelor printr-un reactor cu agitare, cu amestecarea ideală a granulelor, calculul de trecere trebuie să țină seama că timpul spațial este diferit de timpul de staționare al unei granule. Aceasta înseamnă că trebuie să se calculeze un grad de transformare a fazei solide mediu $\bar{\eta}_{[]_s}$. Mărimea medie se găsește pe baza următoarei ecuații de bilanț:

$$\begin{pmatrix}\textit{Valoarea medie a fracției}\\ \textit{de reactant } A_1 \textit{ netransformat}\end{pmatrix} = \Sigma \begin{pmatrix}\textit{Fracția de reactant netrans-}\\ \textit{format din granule care au}\\ \textit{durată de staționare cuprinsă}\\ \textit{între}\\ \tau \textit{ și } \tau + d\tau.\end{pmatrix} \begin{pmatrix}\textit{Fracția de granule ieșite,}\\ \textit{cu timp de staționare între}\\ \tau \textit{ și } \tau + d\tau.\end{pmatrix}$$

sau:

$$1 - \bar{\eta}_{[]_s} = \int_0^\infty \left(1 - \eta_{[]_s}\right) E(\tau)\, d\tau. \tag{I.7.27}$$

Deoarece granulele care au un timp de staționare mai mare decît τ_0 corespund gradului de transformare egal cu unitatea, ecuația (I.7.27) poate fi scrisă sub forma:

$$1 - \bar{\eta}_{[]_s} = \int_0^{\tau_0} \left(1 - \eta_{[]_s}\right) E(\tau)\, d\tau.$$

Deoarece în cazul reactorului cu amestecare ideală a solidelor şi cu un timp mediu de staţionare a solidului egal cu $\bar{\tau}$ se aplică relaţia cunoscută

$$E(\tau) = \frac{e^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}}}}{\bar{\tau}},$$

rezultă:

$$1 - \bar{\eta}_{[]_s} = \int_0^{\tau_0} (1 - \eta_{[]_s}) \frac{e^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}}}}{\bar{\tau}} d\tau. \qquad \text{(I.7.28)}$$

τ reprezintă de această dată timpul de staţionare a granule. Întrucît conform relaţiei (I.7.22),

$$1 - \eta_{[]_s} = \left(1 - \frac{\bar{\tau}}{\tau_0}\right)^3,$$

se ajunge la ecuaţia:

$$1 - \bar{\eta}_{[]_s} = \int_0^{\tau_0} \left(1 - \frac{\tau}{\tau_0}\right)^3 \frac{e^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}}}}{\bar{\tau}} d\tau.$$

Prin integrare se obţine:

$$\bar{\eta}_{[]_s} = 3\left(\frac{\bar{\tau}}{\tau_o}\right) - 6\left(\frac{\bar{\tau}}{\tau_o}\right)^2 + 6\left(\frac{\bar{\tau}}{\tau_o}\right)^3 \left(1 - e^{-\frac{\tau_o}{\bar{\tau}}}\right),$$

sau:

$$1 - \bar{\eta}_{[]_s} = \frac{1}{4}\left(\frac{\tau_o}{\bar{\tau}}\right) - \frac{1}{20}\left(\frac{\tau_o}{\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{1}{120}\left(\frac{\tau_o}{\bar{\tau}}\right)^3 \ldots . \qquad \text{(I.7.29)}$$

În cazul cînd granulele au mărimi diferite şi reactorul este tubular, asimilabil cu reactorul cu deplasare ideală a solidului, pentru o aceeaşi valoare a timpului de staţionare, granulele mici sînt complet consumate, în timp ce acele mari nu ating gradul de transformare final. Contribuţia globală a granulelor la gradul de transformare se va exprima şi de această dată printr-o valoare medie a acestuia. Gradul de transformare mediu se determină folosind o regulă similară cunoscutei reguli a aditivităţii.

Fracţia A_1 netransformată. = *Fracţia A_1 netransform. în granulele cu R_1.* × *Fracţia de granule cu R_1 la aliment.* + ...

sau :

$$(1 - \bar{\eta}_{[]_s}) = (1 - \eta_{[]_s})_{R_1} \cdot \bar{x}_{R_1} + (1 - \eta_{[]_s})_{R_2} \bar{x}_{R_2} + \ldots, \quad \text{(I.7.30)}$$

sau :

$$1 - \bar{\eta}_{[]_s} = \sum_{R_{(i)} = R_{(\tau_0)}}^{R_i = R_{(m)}} (1 - \eta_{[]_s})_{R_i} \bar{x}_{R_i}, \quad \text{(I.7.31)}$$

$$\bar{x}_{R_i} = \frac{m_{R_i}}{m_T}.$$

Deoarece

$$(1 - \eta_{[]_s})_{R_i} = \left(1 - \frac{\tau}{(\tau_0)_{R_i}}\right)^3,$$

ecuația (I.7.30) devine :

$$1 - \bar{\eta}_{[]_s} = \left(1 - \frac{\tau}{(\tau_0)_{R_1}}\right)^3 \cdot \bar{x}_{R_1} + \left(1 - \frac{\tau}{(\tau_0)_{R_2}}\right)^3 \cdot \bar{x}_{R_2} + \ldots.$$

Pentru calcul este necesară analiza granulometrică și stabilirea fracțiilor $\bar{x}_{R_i}$, precum și determinarea mărimii τ_o pentru fiecare din clasele granulometrice găsite.

În cazul cînd granulele au mărimi diferite și reactorul este cu amestecare ideală a solidului, contribuția granulelor la valoarea gradului de transformare se va exprima printr-o dublă medie a acestuia. Se obțin, prin metode similare celor descrise, ecuațiile :

$$(1 - \bar{\eta}_{[]_s})_{R_i} = \int_0^{\tau_0} (1 - \eta_{[]_s})_{R_i} E(\tau)\, d\tau = \int_0^{\tau_0} \left(1 - \frac{\tau}{\tau_o}\right)^3_{R_i} \frac{e}{\bar{\tau}}^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}}} d\tau, \quad \text{(I.7.32)}$$

și :

$$1 - \bar{\bar{\eta}}_{[]_s} = \sum_{R_{(\tau_0)}}^{R_{(m)}} (1 - \bar{\eta}_{[]_s})_{R_i} \bar{x}_{R_i} = \sum_{R_{(\tau_0)}}^{R_{(m)}} \left\{ \left[\frac{1}{4} \frac{\tau_o(R_i)}{\bar{\tau}} - \frac{1}{20} \left(\frac{\tau_o(R_i)}{\bar{\tau}} \right)^2 + \ldots \right] \bar{x}_{R_i} \right\}. \quad \text{(I.7.33)}$$

7.6.3. Descrierea matematică după modelul macrocinetic transfer prin faza fluidă

Procesul desfășurîndu-se după modelul macrocinetic transfer prin faza fluidă, ecuația de bilanț a componentului A_1 se va exprima prin relația :

$$\frac{dn_{A_1}}{S d\tau} = -\frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_2}} (-\bar{q}_{A_2}). \quad \text{(I.7.34)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă granula are crustă, transferul are loc către suprafaţa exterioară a crustei. Se poate considera că raza granulei iniţiale este egală cu raza granulei cu crustă dintr-un moment oarecare. În aceste condiţii se poate scrie:

$$S = 4\pi R^2.$$

Ecuaţia de bilanţ devine:

$$\frac{\rho^*}{R^2}\,\frac{r^2 dr}{d\tau} = -\frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_2}}\left(-\bar{q}_{A_2}\right),$$

şi respectiv:

$$\frac{\rho^* R}{3}\,\frac{d\eta}{d\tau} = -\frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_2}}\left(-\bar{q}_{A_2}\right). \qquad \text{(I.7.35)}$$

Dacă

$$\left(-\bar{q}_{A_2}\right) = k_{T_{A_2}\square_m}\, c_{A_2} = ct,$$

se obţin, prin integrare, relaţiile:

$$\tau = \frac{\nu_{A_2}\rho^* R}{\nu_{A_1}\cdot 3\cdot\left(-\bar{q}_{A_2}\right)}\left[1-\left(\frac{r}{R}\right)^3\right] = \frac{\nu_{A_2}\rho^* R}{3\nu_{A_1} K_{T_{A_2}\square_m}\, C_{A_2}}\left[1-\left(\frac{r}{R}\right)^3\right]. \qquad \text{(I.7.36)}$$

sau:

$$\tau = \frac{\nu_{A_2}\rho^* R}{\nu_{A_1} 3\cdot\left(-\bar{q}_{A_2}\right)}\eta_{\square_s} = \frac{\nu_{A_2}\rho^* R}{\nu_{A_1} 3K_{T_{A_2}\square_m}\, C_{A_2}}\eta_{\square_s}. \qquad \text{(I.7.37)}$$

Timpul de consum al granulei este definit de relaţia:

$$\tau_0 = \frac{\nu_{A_2}\cdot\rho^*\cdot R}{3\nu_{A_1} K_{T_{A_2 m}}\, C_{A_2}}.$$

Prin introducerea acestui termen, ecuaţiile (I.7.36) şi (I.7.37) devin:

$$\tau = \tau_0\left[1-\left(\frac{r}{R}\right)^3\right],$$

$$\tau = \tau_0\eta_{\square_s}.$$

De aici:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = 1-\left(\frac{r}{R}\right)^3, \qquad \text{(I.7.38)}$$

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \eta_{\square_s}. \qquad \text{(I.7.39)}$$

Trecerea de la descrierea procesului într-o singură granulă, la descrierea acestuia în întreg stratul de granule, se efectuează ca şi în cazul precedent. În cazul cînd granulele au aceeaşi mărime şi procesul are loc într-un

Scanned with OKEN Scanner

reactor cu deplasare ideală a granulelor, ecuațiile (I.7.36) și (I.7.37) descriu și procesul în întreg reactorul. Dacă însă procesul are loc într-un reactor cu amestecare ideală a granulelor se va calcula, ca și în cazul modelului macrocinetic proces de transformare, un grad mediu de transformare după relația:

$$1 - \bar{\eta}_{[]_s} = \int_0^{\tau_0} (1 - \eta_{[]_s}) \frac{e^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}}}}{\bar{\tau}} \cdot d\tau.$$

Deoarece, conform ecuației (I.7.39)

$$1 - \eta_{[]_s} = 1 - \frac{\tau}{\tau_0},$$

se obține:

$$1 - \bar{\eta}_{[]_s} = \int_0^{\tau_0} \left(1 - \frac{\tau}{\tau_0}\right) \frac{e^{-\frac{\tau}{\bar{\tau}}}}{\bar{\tau}} \cdot d\tau.$$

Prin integrare rezultă:

$$1 - \bar{\eta}_{[]_s} = \frac{1}{2}\left(\frac{\tau_0}{\bar{\tau}}\right) - \frac{1}{3!}\left(\frac{\tau_0}{\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\tau_0}{\bar{\tau}}\right) \ldots,$$

sau:

$$\bar{\eta}_{[]_s} = \frac{\bar{\tau}}{\tau_0}\left(1 - e^{-\frac{\tau_0}{\bar{\tau}}}\right). \qquad \text{(I.7.40)}$$

În cazul cînd granulele au inițial mărimi diferite, contribuția lor la stabilirea gradului de transformare în întreg reactorul este și ea diferită, atît în cazul reactorului cu deplasare ideală, cît și cu amestecare ideală a granulelor. În cazul reactorului cu deplasare ideală se face apel, pentru calculul gradului de transformare mediu, la ecuația (I.7.30). De această dată, această ecuație devine:

$$1 - \bar{\eta}_{[]_s} = \left(1 - \frac{\tau}{(\tau_0)_{R_1}}\right) \bar{x}_{R_1} + \left(1 - \frac{\tau}{(\tau_0)_{R_2}}\right) \bar{x}_{R_2} + \ldots. \qquad \text{(I.7.41)}$$

În cazul reactorului cu amestecare ideală se face apel, pentru un același calcul, la ecuațiile (I.7.28) și (I.7.30). Acestea se concretizează în relațiile:

$$(1 - \bar{\eta}_{[]_s})_{R_i} = \int_0^{\tau_0} (1 - \eta_{[]_s})_{R_i} E(\tau)\, d\tau = \int_0^{\tau_0} \left(1 - \frac{\tau}{(\tau_0)_{R_i}}\right) \frac{e^{-\frac{\tau_0}{\bar{\tau}}}}{\bar{\tau}}\, d\tau,$$

(I.7.42)

și

$$1 - \bar{\bar{\eta}}_{[]_s} = \sum_{R(\tau_0)}^{R(m)} (1 - \bar{\eta}_{[]_s})_{R_i} \bar{x}_{R_i} = \sum_{R(\tau_0)}^{R(m)} \left\{ \frac{1}{2} \frac{(\tau_0)_{R_i}}{\bar{\tau}} - \frac{1}{3!}\left[\frac{(\tau_0)_{R_i}}{\bar{\tau}}\right]^2 + \ldots \right\} \bar{x}_{R_i}.$$

(I.7.43)

7.6.4. Descrierea matematică la desfășurarea procesului după modelul macrocinetic transfer prin crustă

Ecuația de bilanț a componentului A_2, care se transferă prin crustă, este de forma:

$$\frac{dn_{A_2}}{S d\tau} = \left(-\bar{q}_{A_2}\right). \tag{I.7.44}$$

Ținînd seama de modelul macrocinetic reprezentat prin ecuația (I.7.14), rezultă:

$$\frac{dn_{A_2}}{S d\tau} = -D_{A_2}\frac{dC_{A_2}}{dr}. \tag{I.7.45}$$

Suprafața către care are loc procesul de difuzie este suprafața exterioară a sîmburelui nereacționat:

$$S = 4\pi r^2.$$

Debitul reactantului A_2 către suprafața exterioară a sîmburelui nereacționat se exprimă prin relația:

$$-\frac{dn_{A_2}}{d\tau} = -4\pi r^2 D\frac{dC_{A_2}}{dr}.$$

Deoarece viteza de micșorare a sîmburelui nereacționat este mult mai mică decît debitul reactantului A_2 la acest sîmbure, se poate presupune că gradientul de concentrație A_2 este staționar. Pe baza acestei ipoteze se poate scrie:

$$-\frac{dn_{A_2}}{d\tau} = 4\pi r^2 D\frac{dC_{A_2}}{dr} = ct.$$

Integrînd transversal pe crustă de la R la r se obține relația:

$$-\frac{dn_{A_2}}{d\tau}\int_R^r \frac{dr}{r^2} = 4\pi D\int_{C_{A_2}}^{\bullet} dc_{A_2},$$

sau:

$$-\frac{dn_{A_2}}{d\tau}\left(\frac{1}{r}-\frac{1}{R}\right) = 4\pi D c_{A_2}. \tag{I.7.46}$$

Pentru o mărime dată a sîmburelui nereacționat debitul $dn_{A_2}/d\tau$ este constant; sîmburele însă își micșorează necontenit mărimea și această mărime

scade. Ecuația (I.7.46) exprimă variația în timp a numărului de moli transferați prin crustă. Deoarece

$$dn_{A_2} = \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} \rho^* \cdot 4\pi r^2 \cdot dr,$$

ecuația (I.7.46) se scrie sub forma:

$$-\frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} \rho^* \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right) r^2 \frac{dr}{d\tau} = DC_{A_2},$$

sau:

$$\left[\frac{1}{(1-\eta)^{1/3}} - 1\right] \frac{d\eta}{d\tau} = 3 \frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_2}} \frac{D}{\rho^* R^2} C_{A_2}.$$

Prin integrare, presupunînd $C_{A_2} = ct$, se obțin relațiile:

$$\tau = \frac{1}{6} \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} \frac{\rho^* R^2}{DC_{A_2}} \left[1 - 3\left(\frac{r}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r}{R}\right)^3\right], \qquad \text{(I.7.47)}$$

sau,

$$\tau = \frac{1}{6} \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} \frac{\rho^* R^2}{DC_{A_2}} [1 - 3(1-\eta)^{2/3} + 2(1-\eta)]. \qquad \text{(I.7.48)}$$

Timpul de consum al granulei τ_o va fi definit, conform ecuațiilor (I.7.47) sau (I.7.48) prin relația:

$$\tau_o = \frac{1}{6} \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} \frac{\rho^* R^2}{DC_{A_2}}.$$

Înlocuind această mărime, ecuațiile (I.7.47) și (I.7.48) devin:

$$\tau = \tau_o \left[1 - 3\left(\frac{r}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r}{R}\right)^3\right], \qquad \text{(I.7.49)}$$

și

$$\tau = \tau_o [1 - 3(1-\eta)^{2/3} + 2(1-\eta)]. \qquad \text{(I.7.50)}$$

Pentru trecerea de la desfășurarea procesului într-o singură granulă la desfășurarea lui în întreg stratul de granule se va folosi aceeași cale ca în cazurile precedente. Dacă granulele inițiale au aceeași mărime și procesul are loc într-un reactor cu deplasare ideală a granulelor, ecuațiile (I.7.49) sau (I.7.50) descriu procesul și în acest reactor. Dacă însă procesul are loc

Scanned with OKEN Scanner

într-un reactor cu amestecare ideală, se calculează un grad de transformare mediu prin intermediul ecuației (I.7.28). Se obține final, următoarea ecuație:

$$1 - \bar{\eta} = \frac{1}{5}\left(\frac{\tau_o}{\bar{\tau}}\right) - \frac{19}{420}\left(\frac{\tau_o}{\bar{\tau}}\right)^2 + \frac{41}{4\,620}\left(\frac{\tau_o}{\bar{\tau}}\right)^3 - 0{,}00149\left(\frac{\tau_o}{\bar{\tau}}\right)^4 + \ldots . \quad \text{(I.7.51)}$$

Dacă granulele inițiale au mărimi diferite, pe baza analizei granulometrice și a ecuației (I.7.50) se concretizează ecuația (I.7.48), pentru a se putea trece la reactorul cu deplasare ideală a granulelor. Dacă însă procesul se desfășoară în reactorul cu amestecare ideală a granulelor, se obține, pe baza ecuațiilor (I.7.48) și (I.7.28), mărimea $\left(1 - \bar{\eta}_{[]_s}\right)_{R_i}$ iar pe baza ecuației (I.7.30), se obține final:

$$1 - \bar{\eta}_{[]_s} = \sum_{R(\tau_o)}^{R(m)} \left[\frac{1}{5}\left(\frac{(\tau_o)_{R_i}}{\bar{\tau}}\right) - \frac{19}{420}\left(\frac{(\tau_o)_{R_i}}{\bar{\tau}}\right)^2 + \ldots\right] x_{R_i}. \quad \text{(I.7.52)}$$

7.6.5. Descrierea procesului în cazul cînd solidul are o formă geometrică diferită de granula sferică

Faza reactant solidă poate avea și forme geometrice care nu pot fi asimilate cu granula sferică. Dintre acestea, cea mai răspîndită este forma de placă, schițată în figura I.7.7. Ecuația de bilanț a componentului din faza solidă, în cazul cînd procesul se desfășoară după modelul macrocinetic proces de transformare, are forma cunoscută:

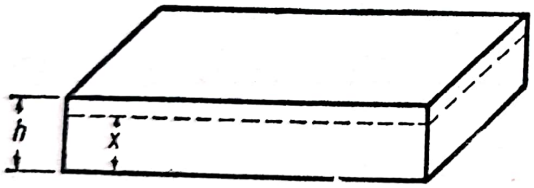


Fig. I.7.7 — Schema modelului placă.

$$\frac{dn_{A_1}}{S d\tau} = -(-\bar{r}_{A_1}). \quad \text{(I.7.53)}$$

Mărimea S reprezintă, de această dată, suprafața de bază a plăcii; această mărime nu se modifică în timpul desfășurării procesului. Sîmburele nereacționat are mereu aceeași formă, modificîndu-se numai mărimea x. Grosimea crustei la un moment dat este notată cu $(h - x)$, suprafața de bază fiind aceeași cu a sîmburelui nereacționat.

Deoarece

$$n_{A_1} = \frac{m_{A_1}}{M_{A_1}} = \frac{\bar{x}_{A_1} m_{[]_s}}{M_{A_1}} = \frac{\bar{x}_{A_1} \rho_{[]_s}}{M_{A_1}} V_{[]_c} = \rho^* V_{[]_s},$$

ecuația (I.7.53), poate fi scrisă sub forma:

$$\rho^* \frac{dV_{[]_s}}{S d\tau} = -(-\bar{r}_{A_1}),$$

și, ținînd seama că

$$V_{[]_s} = S_x,$$

sub forma:

$$\rho^* \frac{dx}{d\tau} = -(-\bar{r}_{A_1}). \tag{I.7.54}$$

Gradul de transformare al fazei solide $\eta_{[]_s}$ poate fi definit prin relația:

$$\eta_{[]_s} = \frac{V^0_{[]_s} - V_{[]_s}}{V^0_{[]_s}} = \frac{S \cdot h - S \cdot x}{S \cdot h} = \frac{h - x}{n}.$$

Pe această bază se poate scrie ecuația (I.7.54) și sub forma:

$$-\rho^* h \frac{d\eta}{d\tau} = -(-\bar{r}_{A_1}). \tag{I.7.55}$$

Dacă ecuația modelului macrocinetic (I.7.15) se reduce la $-r_{A_2} = KC_{A_2}$, ecuațiile (I.7.54) și (I.7.55), pot fi scrise sub forma:

$$d\tau = \rho^* \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} \frac{dx}{KC_{A_2}}, \tag{I.7.56}$$

$$d\tau = \frac{\nu_{A_2} \rho^* h}{\nu_{A_1} KC_{A_2}} d\eta. \tag{I.7.57}$$

Prin integrare, presupunînd $C_{A_2} = ct$, se obțin relațiile:

$$\tau = \frac{\rho^* \nu_{A_2}}{\nu_{A_1} KC_{A_2}} (h - x), \tag{I.7.58}$$

$$\tau = \frac{\rho^* \nu_{A_2} h}{\nu_{A_1} KC_{A_2}} \eta. \tag{I.7.59}$$

Relațiile de tipul (I.7.56) și respectiv (I.7.57), scrise sub forma:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_2}} \frac{KC_{A_2}}{\rho^*} \quad \text{și} \quad x = h - \frac{\nu_{A_1}}{\nu_{A_2}} \frac{KC_{A_2}}{\rho^*} \tau.$$

poartă numele în literatura de corodare de ecuația dreptei. Timpul de consum al solidului placă este cel definit prin relația (I.7.58) dacă $x = 0$, sau prin (I.7.59), dacă $\eta = 1$ și anume:

$$\tau_o = \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} \frac{\rho^* h}{KC_{A_2}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

De aici:

$$\tau = \frac{\tau_o}{h}(h - x);$$

$$\tau = \tau_o \eta;$$

sau:

$$x = h\left(1 - \frac{\tau}{\tau_o}\right); \tag{I.7.60}$$

$$\eta = \frac{\tau}{\tau_o}. \tag{I.7.61}$$

În cazul modelului macrocinetic transfer prin faza fluidă către suprafața exterioară a crustei, bilanțul componentului A_2 este de forma:

$$\frac{dn_{A_2}}{S d\tau} = -(-\bar{q}_{A_2}).$$

Prin transformări similare se stabilesc ecuațiile:

$$d\tau = \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} \frac{\rho^*}{K_T C_{A_2}} dx, \tag{I.7.62}$$

$$d\tau = \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} \frac{\rho^* h}{K_T C_{A_2}} d\eta. \tag{I.7.63}$$

În cazul modelului macrocinetic transfer prin crustă se poate scrie:

$$-\frac{dn_{A_2}}{d\tau} = SD\frac{dC_{A_2}}{dx} = ct.$$

Integrînd de la h la x se obține relația:

$$-\frac{dn_{A_2}}{d\tau}(h - x) = SDC_{A_2}.$$

Deoarece,

$$dn_{A_2} = \frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_2}} \rho^* S\, dx,$$

se obține:

$$\frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} \rho^*(h - x)\frac{dx}{d\tau} = DC_{A_2}, \tag{I.7.64}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau:

$$\frac{\nu_{A_2}}{\nu_{A_1}} \rho^* h^2 \eta \frac{d\eta}{d\tau} = DC_{A_2}.$$

Prin integrarea ecuației (I.7.64) de la h la x se obține:

$$\tau = -\frac{\nu_{A_2}\rho^*}{\nu_{A_1} D} h(h - x) - \nu_{A_2}\rho^* \frac{h^2}{2} + \nu_{A_2}\rho^* \frac{x^2}{2},$$

sau:

$$\tau = \left[\frac{x^2}{2} - \frac{h}{\nu_{A_1} D} x + \left(\frac{1}{\nu_{A_1} D} - \frac{1}{2}\right) h^2\right] \nu_{A_2}\rho^*.$$

Relațiile de tipul:

$$\frac{1}{2} x^2 + \frac{h}{\nu_{A_1} D} x = \frac{1}{\nu_{A_2}\rho^*} - \left(\frac{1}{\nu_{A_1} D} - \frac{1}{2}\right) h^2.$$

poartă numele în literatura de corodare de ecuația parabolică complexă.

7.6.6. Aspecte specifice proceselor de electrod

S-a arătat că printre procesele care aparțin tipului adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni se situează și unele din procesele de electrod. Descrierea matematică a acestora nu se deosebește, în esență, de aceea a întregului tip de procese. Există totuși, unele aspecte specifice, care se subliniază în cele ce urmează.

Pentru ilustrarea acestora se consideră procesul de degajare catodică a hidrogenului. Mecanismul macrocinetic al acestuia se reprezintă prin schema din figura I.7.8. Procesul de descărcare a hidrogenului este alcătuit din procesul elementar de transfer al ionului de hidrogen prin faza lichidă,

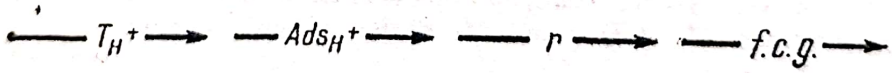


Fig. I.7.8 — Schema structurii de bază a procesului de descărcare a hidrogenului.

de adsorbția ionului de hidrogen pe suprafața catodului, de reacția electrochimică și de procesele de formare și creștere a bulelor de hidrogen. Fiecare din aceste procese pot constitui un model macrocinetic al procesului, ca și în cazul tipului de care aparține acest proces.

Modelul macrocinetic al procesului transfer ion de hidrogen poate fi reprezentat prin ecuația generală (I.7.13). Pentru simplificare se consideră

însă că transferul are loc numai ca difuzie și la gradient constant. În acest ultim caz se poate scrie:

$$q^{-D}_{H^+} = \frac{D}{x}(C_{H^+} - C^s_{H^+}). \tag{I.7.65}$$

Ecuația de bilanț a hidrogenului este de forma:

$$\frac{dn_{H^+}}{Sd\tau} = \bar{q}_{H^+}. \tag{I.7.66}$$

Această ecuație se transformă prin introducerea modelului macrocinetic și ținînd seama că este necesar să se țină seama și de transferul H^+ prin migrare:

$$\frac{dn_{H^+}}{d\tau} = S\frac{D}{x}(C_{H^+} - C^s_{H^+}) + \left(\frac{dn_{H^+}}{d\tau}\right)_{mig,}.$$

Deoarece,

$$\frac{dn_{H^+}}{d\tau} = \frac{I}{F} \text{ și } \left(\frac{dn_{H^+}}{d\tau}\right)_{mig,} = \frac{N_T I}{F},$$

rezultă:

$$\frac{I}{F} = S\frac{D}{x}(C_{H^+} - C^s_{H^+}) + \frac{N_T I}{F},$$

sau:

$$(1 - N_T)\frac{I}{F \cdot S} = \frac{D}{x}(C_{H^+} - C^s_{H^+}),$$

sau:

$$i = \frac{F \cdot D}{(1 - N_T)x}(C_{H^+} - C^s_{H^+}) = K(C_{H^+} - C^s_{H^+}). \tag{I.7.67}$$

În care i reprezintă densitatea de curent, N_T numărul de transport, $C^s_{H^+}$ concentrația la echilibrul reacției electrochimice; celelalte mărimi sînt cunoscute. Ecuația (I.7.67) poate fi scrisă și sub forma:

$$\frac{dn_{H^+}}{Sd\tau} = \frac{D}{(1 - N_T)x} \cdot C_{H^+},$$

și, în cazul general cînd nu se specifică mecanismul microcinetic de transfer, sub forma:

$$\frac{dn_{H^+}}{Sd\tau} = K \cdot C_{H^+}.$$

Această ultimă ecuație nu se deosebește ca formă de ecuația (I.7.34).

Scanned with OKEN Scanner

În cazul desfășurării procesului de electrod după modelul macrocinetic reacție electrochimică, ecuația cinetică a întregului proces va fi aceea a descărcării hidrogenului. Aceasta din urmă poate fi exprimată ca ecuație cinetică a unei reacții chimice de ordinul 1. Pe această bază se poate scrie, pentru reacția directă, relația:

$$i = KC_{H^+}. \tag{I.7.68}$$

Mărimea K depinde nu numai de temperatură, ci și de potențial. Energia de activare a reacției de descărcare catodică poate fi exprimată, dacă se neglijează influența structurii stratului dublu prin relația:

$$w = w_o + \alpha Ee.$$

Ținînd seama de această relație, ecuația (I.7.68), devine:

$$i = K'_o e^{-\frac{w}{RT}} C_{H^+} = K_o e^{-\frac{\alpha F}{RT} \cdot e} \cdot C_{H^+},$$

sau:

$$\ln i = \ln K_o + \ln C_{H^+} - \frac{\alpha E}{RT} \cdot e.$$

De asemenea:

$$e = A + \frac{RT}{\alpha F} \ln C_{H^+} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i.$$

7.7. ANALIZA PROCESULUI

7.7.1. Cercetări experimentale pentru stabilirea modelului macrocinetic și a metodei de descriere matematică

Un proces concret, care aparține tipului de procese numit adsorbție-reacție-formare și creșterea de germeni, se poate desfășura în principiu după oricare dintre modelele macrocinetice posibile. Desfășurarea după un model sau altul depinde de condițiile în care aceasta are loc. Acest fel de condiții se pot determina și în cazul acestui tip de procese chimice, la scară de laborator.

În cele mai multe dintre procesele concrete, întîlnite în industria chimică anorganică, se folosește o fază solidă dispersată. Întrucît, în astfel de procese, se obțin rezultate satisfăcătoare prin descrierea matematică cu ajutorul modelului granulei, este necesară într-o primă etapă cercetarea desfășurării procesului într-o singură granulă sau un singur bulgăre. În

Scanned with OKEN Scanner

acest scop, se organizează cercetarea pentru a urmări desfășurarea procesului chiar pe o singură granulă, sau într-un reactor experimental discontinuu sau continuu, în condițiile în care descrierea procesului să fie identică, practic, cu descrierea pe o singură granulă.

Modul de experimentare menționat permite interpretarea datelor experimentale prin metodele diferențială și integrală, bazate pe ecuațiile stabilite pentru o singură granulă. Desfășurarea după un model macrocinetic sau altul, se va determina în principiu, prin indicarea intervalelor corespunzătoare de temperatură, de mărimi ale razelor granulelor, etc. Datele generale, obținute prin analiza ecuațiilor care descriu matematic procesul într-o granulă, precum și prin prelucrarea datelor experimentale și practice acumulate în acest domeniu, indică condițiile principale care favorizează desfășurarea procesului după un model macrocinetic sau altul. Așa, de exemplu, granulele nu prea mici, temperatură relativ scăzută, circulație a fazelor care asigură o turbulență ridicată sînt condiții favorabile pentru desfășurarea procesului după un model macrocinetic proces de transformare de masă; granulele mari, temperaturi relativ ridicate sînt condiții care favorizează desfășurarea procesului după modelul macrocinetic transfer prin crustă.

7.7.2. Regimul termic

Problemele legate de stabilitatea solidului impun, de cele mai multe ori, regimul izoterm. Creșterea de temperatură este frecvent favorabilă echilibrului și cineticii procesului, de aceea, acesta din urmă se va realiza la o temperatură cît mai apropiată de temperatura de apariție a fazei lichide. Pentru realizarea procesului izoterm este necesar ca, concomitent cu desfășurarea transformării chimice să aibă loc eliminarea sau aducerea de căldură în masa de reacție. Aceste operații se pot realiza, fie sub forma schimbului de căldură direct, ca de exemplu în cuptoarele de var, fie sub forma schimbului de căldură indirect, ca în reactoarele de prăjire a piritei cu strat fluidizat.

Problemele de recuperare de căldură, în procesele exoterme sau de economie de căldură, ca în cele endoterme, au o mare importanță în industria anorganică. Așa de exemplu, procesele de ardere a sulfului și de prăjire a minereurilor sulfuroase sînt considerate și din punctul de vedere al arderii unui combustibil. Acest punct de vedere cere utilizarea practic integrală a căldurii degajate, pentru obținerea aburului cu caracteristici superioare.

Este posibilă efectuarea proceselor exoterme și fără o răcire concomitentă, realizîndu-se astfel un regim adiabatic sau apropiat de acesta. În acest caz, frecvent, solidul trece în fază lichidă. Aceasta din urmă se va retransforma, prin intermediul recuperării căldurii, într-o fază solidă granulată. La efectuarea proceselor endoterme cu schimb de căldură direct și fără transformarea solidului în lichid, este posibilă atingerea temperaturilor ridicate, care determină modificarea structurii solidului. Un astfel de solid,

Scanned with OKEN Scanner

prezintă obișnuit o reactivitate scăzută, care va crea greutăți în valorificarea acestuia.

7.7.3. Granulația optimă

Pentru creșterea vitezei procesului, indiferent de modelul macrocinetic după care se desfășoară, mărirea suprafeței de contact dintre faze, respectiv micșorarea dimensiunii granulelor, este o operație favorabilă. Mărimea granulei depinde însă și de metoda de contact dintre fazele reactante, precum și de cheltuielile făcute pentru sfărîmare și măcinare. Astfel, stratul mobil impune folosirea bulgărilor sau brichetelor deoarece materialul mărunt determină o creștere prea mare a căderii de presiune în reactor; stratul fluidizat cere, pentru însăși existența lui, folosirea de granule cu dimensiuni mici. O aceeași cerință este impusă și de stratul în suspensie într-un mediu gazos, deoarece altfel timpul de staționare al granulei ar cere înălțimi exagerate ale reactoarelor.

Cele arătate mai sus arată că problema granulației optime, trebuie concretizată la nivelul fiecărei metode de contact dintre fazele reactante, respectiv la nivelul metodei de contact aleasă pentru realizarea procesului industrial. Este evident că metodele de contact, care pot folosi granule cu dimensiuni mici, duc la realizarea unor reactoare cu productivitate mare. Așa de exemplu, pentru prăjirea minereurilor sulfuroase flotate, cele mai indicate metode de contact sînt cele ale stratului în suspensie, sau ale stratului fluidizat. Reactoarele corespunzătoare au și cea mai mare productivitate, în comparație cu cele specifice prăjirii minereurilor sulfuroase sfărîmate în acest scop.

7.7.4. Compoziția masei de reacție inițiale

Problema compoziției masei de reacție are, firește, două aspecte: compoziția fazică și compoziția chimică a fiecărei faze. Compoziția fazică este direct legată de metoda de contact dintre fazele reactant, de modelul hidrodinamic de contact. Astfel, de exemplu concentrația fazei solide $\bar{x}_{[]s}$ într-un strat mobil este mult mai mare decît în stratul fluidizat.

Compoziția chimică a fazei solide și în special, concentrația reactantului din această fază, este determinată de tipul zăcămîntului sau rocii și de metodele de îmbogățire. În general, aspectele contradictorii care impun alegerea unei concentrații optime a reactantului sînt creșterea productivității reactorului și a cheltuielilor de îmbogățire a minereului pentru creșterea concentrației reactantului valoros din faza solidă.

Compoziția chimică a fazei fluide depinde de modul în care este obținută această fază reactant și de cerințele procesului. Ecuațiile care descriu

matematic procesul, arată că totdeauna, concentrația mare a reactantului din faza gazoasă este favorabilă creșterii vitezei. Aspectele contradictorii sînt de aceeași natură ca și în cazul fazei reactant solide.

7.7.5. Compoziția masei de reacție finale

În procesele chimice obișnuite, care fac parte din tipul adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni, se urmărește practic totdeauna consumul complet al reactantului din faza solidă, în reacția principală. Acest reactant se consideră de aceea ca fiind reactantul valoros. În schimb, nu se urmărește totdeauna consumul complet al reactantului din faza fluidă; de multe ori reactantul rămas se va consuma în cadrul altor procese. Toate acestea demonstrează că fixarea compoziției finale a masei de reacție este o problemă a cărei rezolvare se poate efectua la nivelul procesului concret.

Bibliografie

Lucrări generale

1. de Boer, H. J. *Reactivity of solids*. Elsevier Pub. Cmp. New-York, 1961.
2. Calistru, C. ș. a. *Curs de inginerie chimică*. C.D.I.C.P. București, 1970.
3. Hauffe, K. *Reacții v tverdah telah i nah proverhnosti*. Izd. Inost. Lit. Moskva, 1963.
4. Kulikov, S. I. *Termiceskaia dissoțiația soedinenie*. Izd. Metalurgia, Moskva, 1966.
5. Stone, S. F. *Reactivity of solids*. Elsevier Pub. Comp. Amsterdam, 1961.

Publicații periodice

1. Ariș, R. „Ind. and. Eng. Chem. Fundamentals," 1967, vol. 6, 2, pg. 315.
2. Bischoff, B. K. „Chem. Eng. Sci". 1967, vol. 22, 4, pg. 525.
3. Boldîrev, V. V. „Kinetika i kataliz." 1967, 5, pg. 1179.
4. Calistru, C., Ifrim, L. „Bul. Inst. Polit. Iași." 1968, Tom XIV (XVIII) *f.* 3—4, pg. 209.
5. Calistru, C., Ifrim, L. „Bul. Inst. Polit. Iași." 1969, Tom XV(XIX), *f.* 3—4, pg. 25.
6. Calistru, C., Mihăilă, Gh. „Anal, St. Univ. Al. I. Cuza, Iași." 1968, Tom. XIV, *f.* 2, pg. 201.
7. Hills, D. W. A. „Chem. Eng. Sci." 1968, vol. 23, pg. 297.
8. Lacey, T. D. „Ind. and. Chem. Fundamentals." 1965, vol. 4, 3, pg. 275.
9. Makevnin, P. M. „Him. Prom." 1965, 7, pg. 525.
10. Panavano, G. „Ind. and. Eng. Chem. International Ed. 1964, vol. 56, 11, pg. 78.
11. Ysida, N. Wen, C. Y. „A.I.Ch.E. Journal." 1968, vol, 14, 2, pg. 311.
12. Wen, C. Y. „Ind. and. Eng. Chem." International Ed. 1968, vol. 60, 9, pg. 34.
13. Wuhrer, J. „Chem. Ing. Tech." 1958, 1, pg. 19.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 8

PROCESUL CHIMIC TIP ADSORBȚIE-REACȚIE-DIZOLVARE

8.1. ASPECTE GENERALE ALE PROCESULUI

Unul dintre procesele concrete, care ilustrează acest tip de procese chimice în industria chimică anorganică, este procesul catodic din cadrul electrolizei clorurii de sodiu în soluții apoase cu catodă de mercur. Ecuația caracteristică acestui proces poate fi scrisă sub forma:

$$[Na^+ + Cl^- + H_2O]_{l_1} + [Hg]_{l_2} \rightarrow [Hg + Na]_{l_2} + [Na^+ + Cl^- + H_2O]_{l_1} \quad (I.8.1)$$

Reacția electrochimică corespunzătoare este:

$$Na^+ + e \rightarrow Na \quad (I.8.2)$$

Mecanismul macrocinetic al procesului este reprezentat în figura I.8.1.

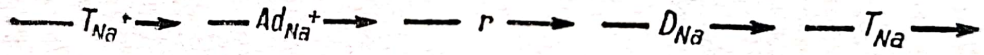


Fig. I.8.1 — Structura de bază a procesului catodic de electroliză a clorurii de sodiu cu catod de mercur.

Așa dar, asemenea proces este alcătuit din transferul ionului către electrod, adsorbția acestuia pe suprafața electrodului, reacția electrochimică, trecerea produsului de reacție format de la suprafața electrodului în interiorul acestuia datorită dizolvării și transferul sodiului ca produs de reacție în interiorul stratului de mercur cu formarea amalgamului de sodiu.

De această dată, spre deosebire de procesul anterior tip, produsul de reacție nu formează germeni, ci se dizolvă formîndu-se împreună cu electrodul un produs special al procesului. Dacă viteza de reacție (r) este mult mai mare decît viteza de dizolvare (D_{Na}) apare, probabil, posibilitatea formării germenilor de sodiu. Aceștia din urmă reacționează puternic cu apa și, din cauza acestei reacții secundare, nu mai pot crește și nu pot forma o fază nouă stabilă.

Faptul că produsul de reacție poate participa în două procese elementare paralele, dizolvarea sau formarea și creșterea de germeni, prezintă o importanță deosebită pentru mecanismul macrocinetic însăși. Structura de bază a procesului tip adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni, ca și aceea a procesului tip adsorbție-reacție-dizolvare presupun, fiecare,

participarea produsului de reacţie numai în unul din procesele elementare menţionate. Există însă cazuri cînd, în anumite condiţii, se manifestă participarea produsului de reacţie concomitent în cele două procese elementare menţionate.

Deşi s-a ales ca exemplu de proces, care aparţine tipului adsorbţie-reacţie-dizolvare, un proces de electrod, aceasta nu înseamnă că astfel de procese nu se întîlnesc în cadrul proceselor chimice obişnuite. Astfel, s-a stabilit recent, că procesul de formare a acidului fosforic pe cale umedă se poate manifesta la concentraţii ridicate în acid sulfuric, atît ca proces tip adsorbţie-reacţie-formare şi creştere de germeni, cît şi ca proces tip adsorbţie-reacţie-dizolvare. Separarea celor două mecanisme a putut deschide calea spre descrierea matematică a procesului.

Modelarea macrocinetică şi descrierea matematică a procesului tip adsorbţie-reacţie-dizolvare, sînt probleme care nu se deosebesc prea mult de cele întîlnite în cazul procesului tip tratat anterior. În cadrul tratării proceselor concrete din industria chimică anorganică, se va reveni amănunţit asupra acestui proces tip. Din această cauză nu se tratează aici mai detaliat problemele acestui tip special de procese chimice industriale, care se întîlneşte totuşi destul de rar.

Bibliografie

Lucrări generale.

1. Calistru, C. ş. a. *Curs de inginerie chimică*.C.D.I.C.P., Bucureşti, 1970.
2. Fetter, K. *Elektrohimiceskaia kinetika*. Izd. Himiia, Moskva, 1967.

Publicaţii periodice.

1. Adaev, S. I. „Jur. Prik. Him." 1965, vol. 42, **1**, pg. 123.
2. Calistru, C. ş. a. „Bul. Inst. Polit. Iaşi." 1958, Tom IV(VIII), *f.* **1—2**, pg.187.
3. Calistru, C. ş. a. „Bul. Inst. Polit. Iaşi." 1969, Tom XV(XIX) *f.* **1—2**, pg. 49.
4. Frumkin, A. N. „ Z. Phys. Chem." 1932, 1960, *s.* **116**,
5. Kapţan, O. L. Iofa Z. A. „Jur. Fiz. Him." 1952, **26**, pg. 193.
6. Mills, R. „Jur. Electroanal. Chem." 1965, vol. 9, **1**, pg. 57.
7. Slygin, I. A. „Jur. Fiz. Him." 1965, vol. 39, **12**, pg. 3069.
8. Volcov, G.I., Kliţa, Z. L. „Bul. Inst. Politehnic Iaşi". 1958, Tom IV(VIII), *f.* **1—2**. pg. 187.

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA a II-a

TEHNOLOGII CONCRETE

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 1

TEHNOLOGIA ACIDULUI SULFURIC

1.1. INTRODUCERE

1.1.1. Proprietăţi, întrebuinţări. Dinamica producţiei de acid sulfuric

1.1.1.1. Proprietăţile fazelor în sistemul H_2O–SO_3

În tehnică, prin acid sulfuric se înţelege, nu numai combinaţia chimică H_2SO_4, ci şi orice soluţie din sistemul $H_2O—SO_3$. În mod obişnuit, soluţiile în care raportul molar $n_{SO_3}/n_{H_2O} < 1$ şi care deci corespund sistemului $H_2O—H_2SO_4$ se numesc soluţii apoase de acid sulfuric. Soluţiile în care raportul molar $n_{SO_3}/n_{H_2O} > 1$ corespund sistemului $H_2SO_4—SO_3$ şi se numesc soluţii de trioxid de sulf în acid sulfuric sau acid sulfuric oleum.

Compoziţia chimică a soluţiilor corespunzătoare sistemului $H_2O—SO_3$ se exprimă prin mai multe moduri şi în special, prin intermediul fracţiilor de masă de H_2SO_4 ($\bar{x}_{H_2SO_4}$), de SO_3 total ($\bar{x}_{SO_3}$) şi de SO_3 liber ($\bar{x}_{SO_3\,lib}$). Relaţiile care leagă aceste mărimi sînt relaţiile stoichiometrice, corespunzătoare ecuaţiei reacţiei:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Deoarece

$$n_{SO_3} = n_{H_2SO_4}, \tag{II.1.1}$$

rezultă:

$$\bar{x}_{SO_3(H_2SO_4)} = \frac{M_{SO_3}}{M_{H_2SO_4}}\,\bar{x}_{H_2SO_4} = 0{,}8163\,\bar{x}_{H_2SO_4}. \tag{II.1.2}$$

Bilanţul de masă poate fi scris sub forma:

$$m_T = m_{SO_3} + m_{H_2O} = m_{SO_3\,(lib)} + m_{SO_3(H_2SO_4)} + m_{H_2O},$$

sau:

$$m_T = m_{SO_3\,(lib)} + m_{H_2SO_4}.$$

De aici:

$$\bar{x}_{H_2SO_4} = 1 - \bar{x}_{SO_3\,(lib)}. \tag{II.1.3}$$

Deoarece

$$n_{SO_3} = n_{SO_3\,(lib)} + n_{SO_3\,(H_2SO_4)},$$

ţinînd seama de ecuaţia (II.1.2), rezultă relaţia:

$$\bar{x}_{SO_3} = \bar{x}_{SO_3\,(lib)} + \bar{x}_{SO_3(H_2SO_4)} = \bar{x}_{SO_3\,(lib)} + 0{,}8163\,\bar{x}_{H_2SO_4}. \qquad (II.1.4)$$

De asemenea, pe baza ecuaţiei (II.1.3), ecuaţia (II.1.4) devine:

$$\bar{x}_{SO_3} = 0{,}8163 + 0{,}1837\,\bar{x}_{SO_3\,(lib)}. \qquad (II.1.5)$$

În conformitate cu ecuaţiile (II.1.3) şi (II.1.2), rezultă:

$$\bar{x}_{SO_3\,(lib)} = 1 - 1{,}225\,\bar{x}_{SO_4(H_2SO_4)}. \qquad (II.1.6)$$

De asemenea, conform ecuaţiilor (II.1.2) şi (II.1.6), se stabilesc şi relaţiile:

$$\bar{x}_{H_2SO_4(lib)} = 5{,}443\ \bar{x}_{SO_3(T)} - 4{,}443,$$

şi

$$\bar{x}_{H_2SO_4(lib)} = 5{,}443\ (1 - \bar{x}_{SO_3}).$$

Proprietăţile trioxidului de sulf, ale combinaţiei acid sulfuric şi ale soluţiilor din sistemul $H_2O—SO_3$ se calculează, conform celor expuse în ingineria proceselor chimice asupra proprietăţilor fazelor. Există un mare număr de date experimentale asupra proprietăţilor fazelor menţionate care, completate cu datele obţinute prin calcul bazat pe relaţii termodinamice generale, au fost corelate şi publicate în diferite îndrumătoare şi manuale.

1.1.1.2. Întrebuinţări

Acidul sulfuric este unul din cele mai importante produse ale industriei chimice. Se poate spune că în privinţa varietăţii domeniilor de utilizare, acidul sulfuric ocupă primul loc. Are întrebuinţări multiple în cadrul industriei chimice şi în multe alte ramuri ale economiei naţionale: în industria petroliferă, în industria metalurgică şi constructoare de maşini, în industria uşoară, în industria alimentară, în agricultură, în domeniul transporturilor, etc. Este greu de găsit o ramură a economiei naţionale, în care să nu se folosească acest important produs. Acidul sulfuric constituie, de aceea, un indicator preţios al nivelului de dezvoltare industrială a unei ţări.

În cadrul industriei chimice, cel mai mare consumator de acid sulfuric este industria de îngrăşăminte chimice, în speţă industria îngrăşămintelor fosfatice. În afara acesteia, acidul sulfuric îşi găseşte utilizarea în fabricarea unor acizi minerali, a sulfaţilor, a albului de titan, a bicromaţilor, a unor substanţe explozive, în sintezele organice, la fabricarea insecticidelor la uscarea gazelor, etc. Repartizarea consumului de acid sulfuric pe plan mondial, între diferitele ramuri consumatoare, este exemplificată cu următoarele date medii: îngrăşăminte 52%, chimicale 18%, textile 15%, metalurgie 5%, alte ramuri 9%. Consumul de acid sulfuric în ţările cu înaltă dezvoltare industrială diferă relativ puţin faţă de media consumului la scară

mondială. Diversitatea domeniilor de folosire a acidului sulfuric, dezvoltarea unor ramuri industriale, cît şi crearea altora noi, mari consumatoare ale acestui produs, au determinat o creştere continuă şi rapidă a producţiei acidului sulfuric.

1.1.1.3. Dinamica producţiei de acid sulfuric

Datele statistice asupra producţiei mondiale a acidului sulfuric arată o creştere anuală de 5—6 milioane tone şi respectiv aproape o dublare a producţiei la fiecare zece ani. În tabelul II.1.1, este indicată variaţia producţiei mondiale de acid sulfuric din 1913 şi pînă astăzi.

Tabelul II.1.1

Anul	1913	1939	1950	1955	1960	1965	1967	1970
Producţ milt.)	7	16,0	27,3	38,8	50,2	71,1	77,2	99,4

În timp ce în anul 1938 producţia anuală a fost de 44 000 tone, în anul 1969 s-au fabricat 838 000 tone în unităţi de mare capacitate, dotate cu utilaje corespunzătoare nivelului tehnic mondial. Dinamica producţiei de acid sulfuric din ţara noastră este redată în figura II.1.1.

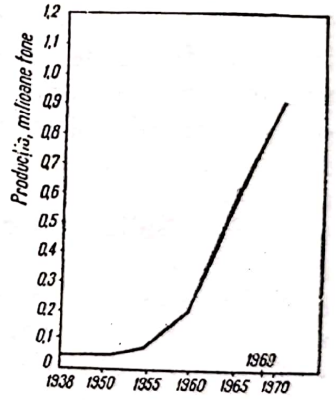


Fig. II.1.1. — Dinamica producţiei de acid sulfuric în România.

1.1.1.4. Sorturile de acid sulfuric

Acidul sulfuric ca produs marfă este furnizat în mai multe sorturi, care se deosebesc între ele după conţinutul lor în H_2SO_4 şi respectiv SO_3 liber, precum şi impurităţi. Calitatea fiecăruia din sorturile furnizate depinde de condiţiile de fabricare şi de necesităţile consumatorului. Prin metoda cu nitroză se obţin numai soluţii apoase de acid sulfuric şi anume acidul cu 76% H_2SO_4. Prin metoda de contact se pot obţine atît soluţii apoase cît şi oleum; se furnizează în principal monohidratul şi oleumul de 20% SO_3 liber. Calitatea produselor este reglementată prin standardele corespunzătoare.

Odată cu creşterea producţiei de acid sulfuric, s-a constatat şi o lărgire a sortimentelor. Alături de acizii menţionaţi se fabrică acidul pentru acumulatori, acidul sulfuric reactiv, oleum de 60% SO_3 liber şi trioxid de sulf stabilizat. În liniile de acid sulfuric se construiesc instalaţii auxiliare şi pentru obţinerea bioxidului de sulf lichid.

1.1.2. Materia primă

1.1.2.1. Clasificarea materiilor prime

Acidul sulfuric se obţine din materiale care conţin sulf, provenite din zăcăminte naturale. Aceste materiale, care constituie materia primă pentru fabricarea acidului sulfuric, pot fi clasificate în următoarele grupe: sulf elementar, pirite, gaze industriale cu conţinut de SO_2, ghips şi deşeuri. Sulful şi piritele sînt sursele cele mai importante. Repartizarea acestora, după procentul de acid sulfuric fabricat din materia primă indicată, în raport cu acidul fabricat în lume din toate materiile prime, este indicată în tabelul II.1.2. Se constată că cea mai mare cantitate de acid sulfuric

Tabelul II. 1.2

	1955	1960	1964	1975
Sulf elementar	43,6	45,8	53,5	65
Pirite	43,0	36,0	30,0	23
Celelalte surse	13,4	18,2	16,5	12

fabricat în lume, provine din sulful elementar. Ponderea acestei materii prime este în creştere şi conform prevederilor, 65% din producţia mondială de acid sulfuric a anului 1975 va proveni din sulful elementar.

1.1.2.2. Sulful elementar

Sulful elementar poate fi obţinut din zăcămintele de sulf nativ de adîncime, prin recuperarea sulfului din gazele naturale sau gazele de rafinărie, din zăcămintele de sulf nativ de suprafaţă şi din alte surse. În tabelul II.1.3, este indicată producţia de sulf elementar provenit din aceste surse şi producţia mondială totală în milioane tone. Principalele zăcăminte de sulf nativ de adîncime sînt: zăcămintele din Golful Mexic, exploatate de S.U.A. şi Mexic, precum şi zăcămîntul recent descoperit în Irak. Extracţia se face prin sonde după procedeul F r a s h. Într-un sistem de ţevi concentrice se introduce apă la 433°K şi $9{,}84 \cdot 10^5 - 18{,}69 \cdot 10^5$ N/m² şi se scoate sulful

Tabelul II. 1.3.

	1965	1975
Zăcăminte de adîncime	7	13
Recperarea din gaze	5	10
Zăcăminte de suprafaţă	1	—
Sulf elementar total	13,5	22—26

topit la suprafață. O tonă de sulf cere 10—15 m^3 de apă supraîncălzită. Cele mai mari producătoare de sulf obținut prin recuperarea gazelor naturale și de rafinărie sînt Canada, Franța și S.U.A., iar cele de sulf din zăcăminte de suprafață Italia, Japonia, U.R.S.S., Polonia, etc. În țara noastră s-au descoperit recent minereuri sulfuroase în M-ții Călimani. Se prevede extragerea, într-o primă etapă a 200 000 tone minereuri pe an, iar în perspectivă o producție anuală de circa un milion tone.

1.1.2.3. Pirite

Pirita este un minereu al cărui component principal îl formează bisulfura de fier FeS_2 (53,46 % S, 46,54 % Fe). Asemănătoare cu pirita sînt și sulfurile naturale ale fierului, cu o compoziție mai complexă, care corespund formulei Fe_nS_{n+1} și care se numesc pirotine. Aceste minereuri se clasifică obișnuit în trei grupe: pirită obișnuită, pirită de flotație și pirită din cărbuni.

Pirita obișnuită sau sterilă este aceea care se găsește sub forma zăcămintelor naturale, care conțin 25—52 % S și 35—44 % Fe. Minereul poate fi extras din zăcămînt sub forma bulgărilor sau, în cazul straturilor de pirită nerezistente, afînate, sub formă de pulbere; de aici, și termenii de pirită normală și pirită pulverulentă. Pirita de flotație provine din minereurile polimetalice sau complexe. Acestea din urmă se separă prin flotație în concentrate și steril sau cozile de flotație. Concentratul cupros, plumbos, zincos, etc. este prelucrat pentru obținerea metalelor corespunzătoare; cozile de flotație alcătuite în cea mai mare parte din pirită, se vor prelucra pentru obținerea acidului sulfuric. Cozile de flotație pot fi supuse unei noi operații de flotație pentru separarea piritei de steril. Pirita obținută în acest fel poartă numele de concentrat de pirită sau concentrat piritos. Prin diferite metode de concentrare se obține pirita din cărbunii minerali.

Producția mondială de pirită a atins în 1968 valoarea de 24,3 mil. tone și se prevede o creștere continuă. Această mărire se datorește în principal, folosirii piritei pentru fabricarea acidului sulfuric și valorificării complexe a cenușelor rezultate. Cele mai importante creșteri, constatate în ultimii ani sînt cele din Europa și anume în Spania, Portugalia, Norvegia, Turcia, Finlanda. În țara noastră producția de pirită este mereu în creștere. Se exploatează pirită din numeroase zăcăminte: pirita sterilă de la Rodna Veche, pirita cupriferă de la Altîn-Tepe, zăcăminte de minereuri complexe de la Leșul Ursului, Baia Sprie, Capnic, Băița, Moldova Nouă, etc.

1.1.2.4. Celelalte materii prime

Principalele gaze industriale ce conțin SO_2 sînt gazele metalurgice și gazele de ardere din termocentrale. Prin prăjirea concentratelor cuproase, plumboase, zincoase etc. se obțin gaze cu un conținut ridicat în SO_2 și

care se pot folosi direct pentru obținerea acidului sulfuric. În general, intr-o linie tehnologică din metalurgia neferoaselor există surse de gaze industriale cu un conținut ridicat în bioxid de sulf care se pot folosi direct, alături de surse de gaze sărace în bioxid de sulf care pot fi folosite în fabricarea acidului sulfuric numai după concentrare. Prin arderea cărbunilor în termocentrale, sulful conținut în cărbune sub formă de pirită, sulfați și compuși organici se transformă în bioxid de sulf, care se evacuează prin coș odată cu gazele arse. Aceste gaze trebuie concentrate pentru a putea fi folosite la fabricarea acidului sulfuric. În prezent se fac numeroase cercetări pentru a ajunge la elaborarea de metode economice de concentrare.

Sulfatul de calciu sub formă de anhidrit și mai cu seamă ca ghips, se găsește în cantități importante în natură. La fabricarea acidului fosforic cu acid sulfuric rezultă cantități destul de importante de ghips, mai mult sau mai puțin impurificat cu numele de fosfoghips. Recuperarea sulfului din sulfat este foarte dificilă datorită faptului că acest compus este foarte stabil. Prin descompunere termică la temperaturi relativ ridicate se obțin alături de ciment Portland, gaze sulfuroase care alimentează direct linia de acid sulfuric. Un alt procedeu promițător se bazează pe reducerea sulfatului de calciu cu cărbune la sulfură de calciu și transformarea acesteia în carbonat de calciu și hidrogen sulfurat. Aceste gaze, ca și alte gaze industriale obținute prin operații de purificare și care au hidrogen sulfurat, pot fi transformate pentru obținerea sulfului sau a acidului sulfuric. În ultimul caz, hidrogenul sulfurat este transformat în bioxid de sulf, obținîndu-se gaze sulfuroase cu un conținut mare de umiditate. Aceste gaze se transformă în acid sulfuric prin intermediul așa numitei metode a catalizei umede.

Există fabrici de acid sulfuric și ciment Portland în Anglia, Austria, R.D.G., Franța, Polonia, India și Pachistan. Se fac eforturi și s-au obținut deja succese importante în folosirea fosfoghipsului pentru obținerea acidului sulfuric și a unui ciment de calitate.

Gudroanele acide și soluțiile de la decapare sînt deșeuri industriale, care trebuie prelucrate în vederea recuperării sulfului la acid sulfuric. Acidul sulfuric folosit la purificarea produselor petrolifere formează final un deșeu cu numele de gudroane acide. Acestea sînt un amestec complex de acid sulfuric (20—50% H_2SO_4), combinații de sulf și combinații organice. Prin descompunere termică sau alte metode acestea pot fi folosite la obținerea acidului sulfuric. În industria construcției de mașini și metalurgică prelucrătoare rezultă, la curățirea suprafețelor metalice, soluții care conțin 2—4% H_2SO_4 liber și pînă la 25% sulfat de fier. Aceste soluții, ca și soluțiile asemănătoare obținute la fabricarea albului de titan, pot fi folosite pentru obținerea sulfatului feros și a acidului sulfuric.

Indicii economici cei mai importanți în industria acidului sulfuric sînt nivelul investițiilor specifice și cheltuielile de exploatare. Acești indici depind, în primul rînd, de natura materiilor prime. Pentru ilustrare se indică în tabelul II.1.4, investițiile pentru o linie de acid sulfuric de 1 200 t H_2SO_4/zi, cheltuielile de funcționare și prețul de cost pentru sulf, pirită

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II. 1.1.

	Sulf	Pirită	Ghips
Investiţii	18100	45280	107 650
Investiţii/t.an.	45,2	113	270
Cheltuieli funcţionare	7,25	18,14	43,00
Preţ de cost	4,17	25,35	45,10

şi sulfat de calciu (în mii de franci). Cu folosirea complexă a cenuşilor de pirită, eficienţa acestei materii prime se apropie de aceea a sulfului. Indicii economici indicaţi mai sus depind apoi, în mare măsură, de capacitatea instalaţiilor. A. G. Amelin indică relaţii, obţinute pe baza datelor din literatură, care redau dependenţa investiţiilor specifice P (ruble/t.an) şi respectiv, a cheltuielilor de producţie S (dolari/t), de capacitatea instalaţiei, în cazul folosirii sulfului.

$$\lg P = B - 0{,}425 \lg \pi, \qquad \text{(II.1.7)}$$

$$\lg (S - 1{,}053) = 2{,}019 - 0{,}672\,\pi. \qquad \text{(II.1.8)}$$

În cazul folosirii piritelor, relaţiile au formele:

$$\lg P = 2{,}764 - 0{,}425 \lg \pi,$$

$$\lg (S - 3{,}16) = 2{,}15 - 0{,}672\,\pi.$$

B este o constantă care depinde de tipul materiei prime; aşa după cum se vede, în cazul piritei are valoarea de 2,764. Relaţia (II.1.7) este ilustrată prin datele din tabelul II.1.5 şi relaţia (II.1.8) prin curba din figura II.1.2.

Tabelul II. 1.5.

(mii t/an)	180	360
P	100	73

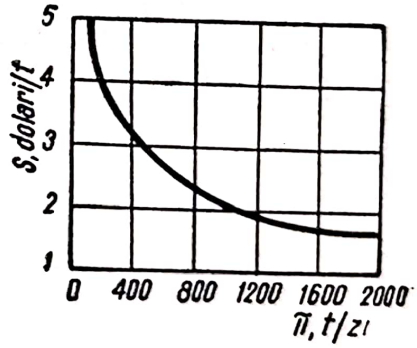


Fig. II.1.2. — Diagrama cheltuieli de producţie (S) — capacitate de producţie (π).

Se constată că la dublarea capacităţii de producţie a unei linii de acid sulfuric investiţiile specifice se reduc cu 20—27% şi cheltuielile de fabricaţie scad cu creşterea capacităţii de producţie. Aceasta din urmă nu poate fi oricît de mare, existînd o mărime optimă funcţie de posibilităţile tehnice ale utilajului, de condiţiile de aprovizionare cu materie primă şi de desfacere. Există tendinţa de construcţie a instalaţiilor cu capacităţi de producţie foarte mari. Se poate spune că instalaţiile cu o capacitate de producţie de 500 t/zi sînt astăzi obişnuite; se construiesc instalaţii de 1 000 t/zi, în S.U.A. s-a construit în 1966 o singură linie de 2 000 t/zi.

Scanned with OKEN Scanner

1.1.3. Metode generale de fabricaţie

Instalaţiile moderne folosesc exclusiv metode de contact pentru fabricarea acidului sulfuric. Există astăzi şi instalaţii care folosesc încă metoda cu nitroză ; cantitatea de acid sulfuric fabricat prin această ultimă metodă scade continuu. Proporţia de acid de contact faţă de acidul de nitroză era în 1960 de 54%, în 1964 de 65%, în 1967 creşte la 85% şi în 1969 la 90%.

Metoda clasică de fabricare a acidului sulfuric cu nitroză tinde să dispară.

Obţinerea acidului sulfuric începe încă din 1666, prin arderea sulfului amestecat cu azotat de potasiu în clopote de sticlă, cu o capcitate de 250—300 litri şi aşezate pe o cuvă cu apă, Prin jurul anului 1740 se înlocuiesc clopotele de sticlă cu camere confecţionate din tablă de plumb. Astfel, ia naştere cel mai vechi procedeu de fabricare a acidului sulfuric — procedeul camerelor de plumb. În procesul de dezvoltare a industriei acidului sulfuric, procedeul camerelor de plumb a devenit puţin productiv şi a fost înlocuit cu un alt procedeu tot din cadrul metodei cu nitroză şi anume, procedeul turnurilor, Fabricarea acidului sulfuric prin metode de contact începe în jurul anului 1875 şi de la această dată, se dezvoltă concomitent cu metoda nitrozei. În ultimele decenii, ritmul de creştere al acestei metode a fost mereu mai mare decît cel al nitrozei. În noile investiţii nu se mai ia în consideraţie metoda clasică cu nitroză.

Fabricarea acidului sulfuric prin metoda cu nitroză are la bază trei procese chimice principale şi anume: procesul de absorbţie a oxizilor de azot superiori în acid sulfuric cu formarea nitrozei, adică a soluţiei din sistemul ternar $H_2SO_4—N_2O_3—H_2O$; procesul de absorbţie a bioxidului de sulf şi formare a acidului sulfuric, procesul de denitrare, adică de desorbţie în sistemul $H_2SO_4—H_2O$. Procesul de formare a acidului sulfuric este bazat pe reacţia :

$$H_2SO_3 + NO + NO_2 \rightleftharpoons H_2SO_4 + {}_2NO$$

Procesele de formare a nitrozei şi de denitrare au la bază reacţia :

$$2H_2SO_4 + NO + NO_2 \rightleftharpoons 2HSNO_5 + H_2O$$

În procesul de formare a nitrozei se acumulează acidul nitrozil sulfuric şi în cel de denitrare are loc hidroliza acestui acid.

În figura II.1.3, este reprezentată schema fabricării acidului sulfuric prin procedeul camerelor. Gazele sulfuroase, purificate în filtrul electric uscat, intră pe la partea inferioară a turnului de denitrare (*1*), stropit cu nitroză, apă şi acid azotic. Sub acţiunea gazelor cu temperatură înaltă şi a apei, nitroza se descompune cu formare de acid sulfuric şi oxizi de azot ; în acelaşi turn, o parte din bioxidul de sulf este transformat în acid sulfuric. Gazele ce conţin bioxid de sulf, oxizi de azot, vapori de apă şi inerte, ies din turnul de denitrare, cunoscut şi sub numele de turn G l o v e r cu 363—393°K şi pătrund succesiv prin camerele de plumb (*2*). În aceste

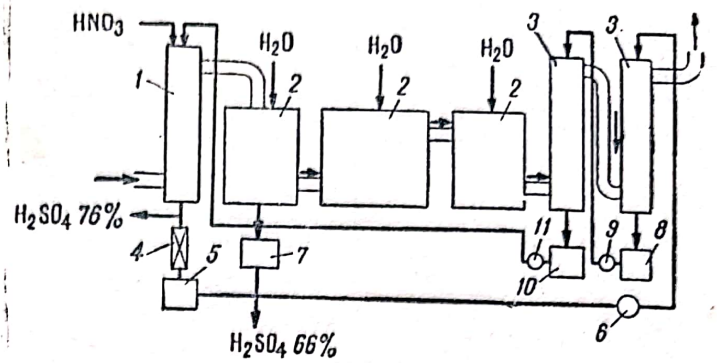


Fig. II.1.3 — Schema fabricării acidului sulfuric prin procedeul camerelor.

1 — turn de denitrare; *2* — camere de plumb; — turnuri de absorbție; *4* — răcitor; *5* — rezervor de acid; *6,9,11* — pompă; *7* — rezervor de acid 66%; *8,10* — rezervor de nitroză.

camere, stropite pe la partea superioară cu apă, are loc oxidarea cantității principale de bioxid de sulf (70—80%) și formarea acidului sulfuric. Acidul format în ultima cameră, după mersul gazelor, trece prin celelalte camere, adună acidul format și ieșind din prima cameră este depozitat în rezervorul (*7*) ca produs numit acid de cameră. Acest acid are minimum 65% H_2SO_4 și maximum 0,01% oxizi de azot. O parte din acidul care se scurge din turnul (*1*), corespunzătoare cantității de bioxid de sulf transformată (20—30%) este scoasă de asemenea ca produs finit, sub numele de acid Glover sau acid de turn. Acest acid are 75—76% H_2SO_4 și maximum 0,03% oxizi de azot. Întreaga cantitate de acid scurs din turnul (*1*), trece prin răcitorul (*4*) și intră în rezervorul (*5*). De aici, partea menționată mai sus, este scoasă din circuit, iar cealaltă parte este trimisă de pompa (*6*) la stropirea ultimului turn de absorbție (*3*).

Gazele care părăsesc ultima cameră nu mai conțin practic bioxid de sulf, iar oxizii de azot existenți se găsesc la gradul de oxidare, care corespunde în general, amestecului stoichiometric NO și NO_2. Aceste gaze, cu circa 313°K, intră succesiv pe la partea inferioară a turnului Gay-Lussac. Prin absorbția oxizilor de azot se formează nitroza. Cantitatea de nitroză formată în ultimul turn se adună în rezervorul (*8*) și este folosită, prin intermediul pompei (*9*), la stropirea primului turn de absorbție. Nitroza colectată în rezervorul (*10*) este trimisă, de cealaltă pompă (*11*), pentru stropirea turnului de denitrare (*1*). Gazele finale conțin mici cantități de oxid de azot. Pierderile de oxizi de azot, prin aceste gaze și prin acidul finit, sînt înlocuite prin introducerea în turnul (*1*) a acidului azotic.

În figura II.1.4 este reprezentată schema unei instalații de fabricare a acidului sulfuric cu cinci turnuri. Turnurile (*1*) și (*2*) poartă numele de turnuri de producție, (*4*) și (*5*) de absorbție, iar (*3*) turnul de oxidare. Gazele purificate de praf în filtrul electric uscat, intră pe la partea inferioară în turnul (*1*), numit și turn de denitrare și apoi în cel de al doilea turn (*2*) de producție. Ambele turnuri sînt stropite cu nitroză. De asemenea, în aceste turnuri, se introduce apa necesară formării acidului sulfuric și acidul azotic necesar pentru înlocuirea pierderilor de oxizi de azot. Din primul turn de producție, care are același rol ca și turnul respectiv din procedeul camerelor, iese acidul final cu 76% H_2SO_4 și maximum 0,03% oxizi de azot. Acidul este răcit în schimbătorul de căldură (*7*) și din rezervorul (*6*),

Scanned with OKEN Scanner

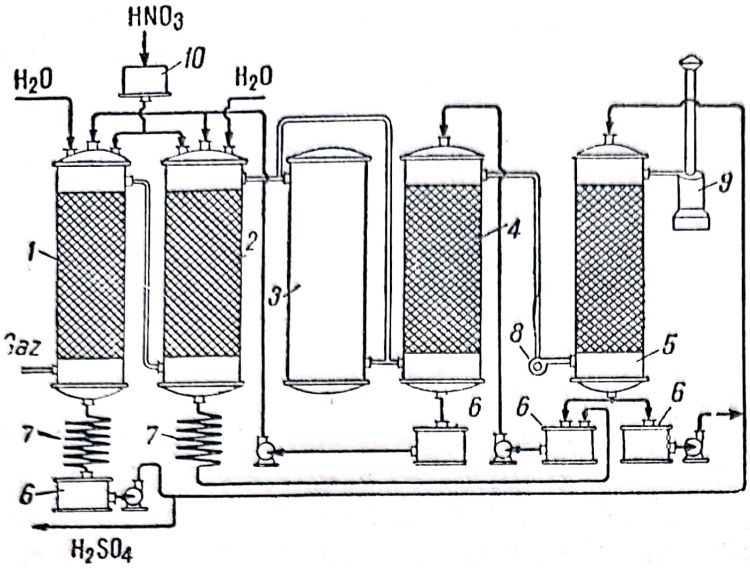


Fig. II.1.4 — Schema fabricării acidului sulfuric prin procedeul cu turnuri.

1,2 — turnuri de producție; *3* — turn de oxidare; *4,5* — turnuri de absorbție; *6* — rezervor de răcirea nitrozei; *7* — răcitor; *8* — ventilator; *9* — separator de picături; *10* — rezervor de acid azotic.

pompa trimite o parte la rezervorul de produs finit și cealaltă parte la stropirea ultimului turn de absorbție (*5*). În cel de al doilea turn de producție (*2*) se termină oxidarea bioxidului de sulf. Acidul rezultat în acest turn este nitroză, care este răcită (*7*) și trimisă în rezervorul de circulație (*6*). Gazele care ies din cel de al doilea turn de producție conțin în mod obișnuit o cantitate de NO mai mare decît aceea corespunzătoare amestecului stoichiometric $NO + NO_2$. Turnul de oxidare (*3*), gol sau cu umplutură nestropită, are rolul de a asigura oxidarea la amestecul stoichiometric menționat, asigurîndu-se prin aceasta cele mai bune condiții pentru absorbție. În această stare, gazele trec succesiv prin cele două turnuri de absorbție (*4*) și (*5*), în care se captează oxizii de azot și se formează nitroză. Din ultimul turn de absorbție gazele formate din azot, urme de oxigen, vapori de apă și mici cantități de oxizi de azot, trec prin separatorul de picături (*9*) în atmosferă. În schemă, o parte din nitroza formată în ultimul turn de absorbție este reintrodusă, împreună cu acidul din primul turn de producție, în ciclul său de stropire. Cealaltă parte, împreună cu acidul din cel de al doilea turn de producție, este trimis la stropirea primului turn de absorbție. Nitroza rezultată este trimisă apoi la stropirea turnurilor de producție.

Fabricarea acidului sulfuric prin metoda de contact este amplu tratată în continuare. Se descrie totuși aici, pentru cunoașterea ansamblului, una din schemele acestui proces tehnologic și anume, aceea reprezentată în figura II.1.5. Gazele sulfuroase, după trecerea prin filtrul electric uscat (*1*), se introduc în turnurile de spălare (*2* și *3*), stropite cu o soluție apoasă de acid sulfuric. După aceea, trec în prima treaptă de filtre electrice umede (*4*), în turnul de umezire (*5*) și în cea de a doua treaptă de filtre electrice umede (*6*). În aceste aparate are loc purificarea umedă a gazelor sulfuroase, respectiv îndepărtarea arsenului, prafului și ceții de acid sulfuric. Gazele, saturate cu apă, se usucă în turnul (*7*) stropit cu acid concentrat. De aici, gazele sînt trimise de către compresorul (*10*), prin filtrul de gaze (*11*) la

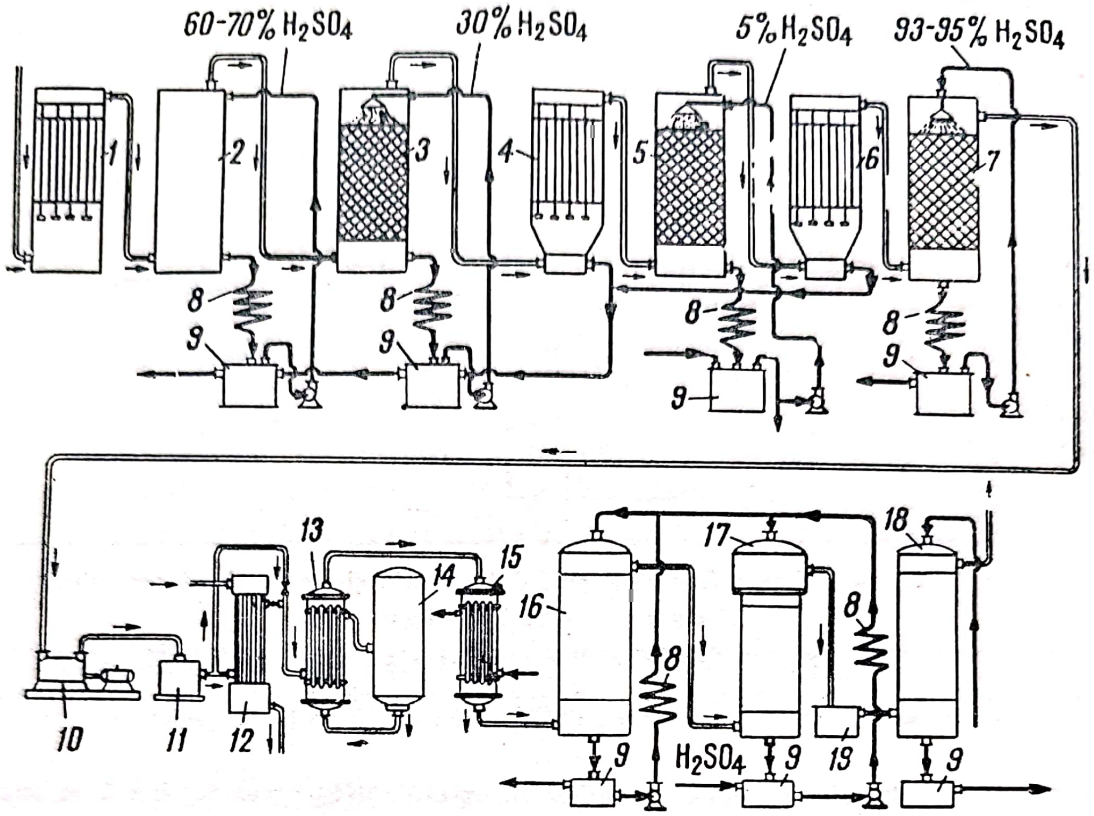


Fig. II.1.5 — Schema fabricării acidului sulfuric prin metoda de contact.

1 — electrofiltru; *2,3* — turnuri de spălare; *4,6* — electrofiltre umede; *5* — turn de umezire; *7* — turn de uscare; *8* — răcitoare stropite; *9* — rezervoare; *10* — turbocompresor; *11* — filtru de gaze; *12* — preîncălzitor de pornire; *13* — schimbător de căldură; *14* — aparat de contact; *15* — răcitor tubular; *16* — absorbitor de oleum; *17* — absorbitor de monohidrat; *18* — turn pentru obținerea sărurilor de amoniu; *19* — separator de stropi.

oxidare. Instalația de oxidare prin contact se compune din preîncălzitorul de pornire (*12*), schimbătorul de căldură (*13*) și aparatul de contact (*14*). Aici se oxidează, iar după aceea, gazele se răcesc în schimbătorul de căldură (*15*) și pătrund în turnurile de absorbție a trioxidului de sulf și anume, în turnul de oleum (*16*) și turnul de monohidrat (*17*); după trecerea prin turnul de absorbție stropit cu apă amoniacală (*18*), sînt evacuate în atmosferă. Rezervoarele de circulație a acizilor din turnul de uscare, turnul de monohidrat și turnul de oleum sînt legate între ele, pentru a se asigura concentrația neschimbată de stropire. Producția poate fi scoasă sub forma acidului de uscare, a monohidratului, sau a oleumului cu 20% SO_3 liber, precum și sub forma amestecurilor între acești acizi.

Alături de instalațiile clasice descrise mai sus, există și unele bazate pe procedee cu caracter special. Astfel, *procedeul Kachkaroff Matignon*, elaborat în 1934 de P. Kachkaroff și C. Matignon, prezintă interes datorită faptului că permite fabricarea simultană a acidului sulfuric și acidului azotic în condiții economice satisfăcătoare. În figura II.1.6. este indicată cea mai simplă schemă a acestui procedeu.

Se constată că gazele nitroase, provenite din oxidarea amoniacului (*2*), cedează căldură în recuperatorul (*3*) pentru obținerea aburului necesar denitrării în turnul (*7*) și intră în coloana de

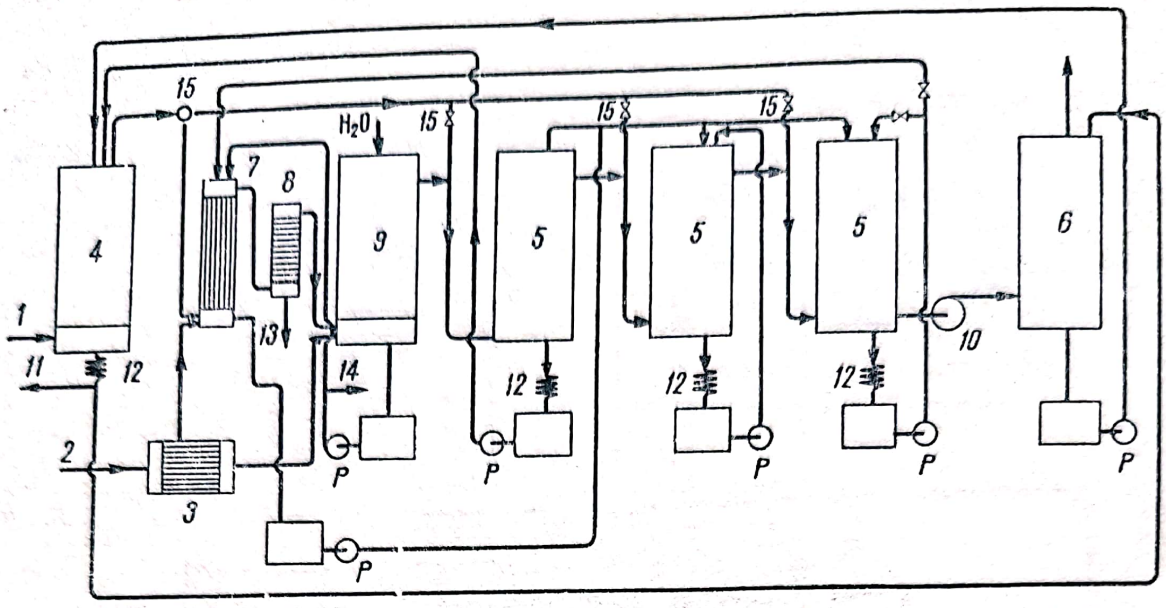


Fig. II.1.6 — Schema fabricării acidului sulfuric şi azotic după procedeul Kachkaroff Matignon.

1 — intrarea gazelor sulfuroase; *2* — obţinerea gazelor nitroase; *3* — schimbător de căldură; *4* — turn Glower; *5* — turnuri de producţie; *6* — turn Guy Lusac; *7* — turn de denitrare; *8* — schimbător de căldură; *9* — coloană de absorbţie; *10* — ventilator; *P* — pompe; *11* — acid sulfuric de producţie; *12* — schimbător de căldură; *13* — acid azotic concentrat de producţie; *14* — acid azotic diluat de producţie; *15* — ventile.

absorbţie (*9*) stropită cu apă. Acidul azotic diluat obţinut în această coloană se scurge în rezervorul de circulaţie şi de acolo, cu pompa *P*, este trimis o parte sub formă de producţie (*14*) şi cealaltă la stropirea turnului de denitrare (*7*). Gazele sulfuroase pătrund (*1*) în turnul Glover (*4*), în turnurile de producţie (*5*), prin ventilatorul (*10*), în turnul Gay-Lussac (*6*) şi apoi sînt evacuate în atmosferă. Nitroza obţinută în turnurile (*5*) este folosită la stropirea turnului de denitrare (*7*); gazele rezultate în acest reactor trec în răcitorul (*8*) şi din acesta se scoate ca producţie acidul azotic concentrat (*13*). Se poate ajunge la 98% HNO_3. Acidul sulfuric care iese din turnul (*4*) se răceşte în schimbătorul de căldură (*12*) şi apoi, o parte este scos ca producţie (*11*) şi cealaltă parte este trimisă la stropirea turnului de absorbţie (*6*). Concentraţia acidului nu poate depăşi 78%—80% H_2SO_4, fapt care constituie dezavantajul acestui provcedeu. Perfecţionarea procedeului a fost efectuată, în special, de către F. Salsas Serra. Serra propune procedeul combinat contact-turnuri, care este reluat şi analizat în literatura recentă.

1.1.4. Materiale de construcţie şi protecţia anticorosivă

Problemele de coroziune ocupă un loc important într-o linie de acid sulfuric. Perfecţionarea diferitelor instalaţii de fabricare a fost legată şi de rezolvarea diferitelor probleme de coroziune. Alegerea raţională a materialelor pentru confecţionarea utilajului determină, în mare măsură, indicii economici corespunzători fabricaţiei acidului sulfuric. Mediul agresiv corespunzător conductelor, aparatelor, reactoarelor şi maşinilor este format din gaze sulfuroase uscate şi umede, la temperaturi care ajung pînă la

cca 1 273°K, precum şi soluţii apoase de acid sulfuric diluate şi concentrate, oleum de 20% SO_3 liber, la temperaturi uneori ridicate.

Oţelul şi fonta constituie materialele cele mai utilizate ori de cîte ori mediul agresiv este acidul sulfuric cu concentraţia peste 75% H_2SO_4. Fonta nu se foloseşte în cazul oleumului la temperaturi mai ridicate decît cea obişnuită. Folosirea oţelului şi fontei fără căptuşire se poate efectua în condiţiile menţionate, deoarece pe suprafaţa acestor materiale se formează pelicule rezistente de sulfat sau oxizi. Din oţel necăptuşit se confecţionează toate conductele dintr-o linie de contact plasate după turnul de uscare. În cazul gazelor sulfuroase umede, conductele se confecţionează sau se căptuşesc cu plumb. Plumbul este folosit pentru cazurile cînd mediul agresiv este acidul sulfuric sub 75% şi la temperaturi sub 353°K. Fonta silicioasă, fonta silicioasă cu 5% Mo, constituie un material de construcţie pentru vane, pompe, schimbătoare de căldură. Pentru căptuşire se poate folosi andezitul, beştaunitul, cărămizile antiacide etc. Dintre materialele organice se pot folosi: faolitul, cauciucul, siliconii, teflonul, etc.

1.1.5. Probleme referitoare la protecţia muncii în industria acidului sulfuric

Într-o linie de acid sulfuric există o serie de substanţe extrem de periculoase şi de aceea este necesară exigenţă sporită în respectarea tuturor regulilor tehnicii securităţii.

Praful de pirită sau de catalizator irită ochii şi căile respiratorii, putînd duce la o otrăvire generală. Pentru captarea prafului se foloseşte o instalaţie de ventilaţie cu pîlnii locale. Personalul care lucrează în prezenţa prafului trebuie să poarte echipamentul de protecţie corespunzător, în special masca contra prafului. Bioxidul de sulf atacă mucoasele căilor respiratorii, provocînd răguşeală, dureri de piept, bronşite, îngreuiază respiraţia; o expunere îndelungată este periculoasă. Este necesar ca utilajul să fie etanş pentru a preveni ieşirea gazelor sulfuroase. Personalul expus trebuie să poarte mască contra gazelor.

Acidul sulfuric provoacă, la contactul cu pielea distrugerea locală a ţesutului, deoarece deshidratează puternic şi acţionează asupra albuminelor organismului. Acidul sulfuric băut chiar într-o doză de 5 g provoacă o moarte dureroasă. Trioxidul de sulf gazos atacă extrem de puternic mucoasele căilor respiratorii. Din această cauză manipularea acestor substanţe trebuie făcută cu extrem de mare atenţie. Personalul trebuie să poarte îmbrăcăminte de protecţie, ochelari de protecţie şi mănuşi, în conformitate cu normele în vigoare. Pentru a se înlătura pericolul căderii în rezervoarele cu acid, sînt îngrădite locurile periculoase.

În cazul arsurilor cu acid sulfuric se tamponează bine suprafaţa respectivă cu o cîrpă uscată, se spală cu foarte multă apă, după care se neutralizează urmele de acid cu o soluţie de bicarbonat de sodiu 2%.

Scanned with OKEN Scanner

1.2. OXIDAREA CATALITICĂ A BIOXIDULUI DE SULF

1.2.1. Structura procesului

Procesul concret al oxidării catalitice a bioxidului de sulf face parte dintre procesele aparţinînd tipului adsorbţie-reacţie-desorbţie şi anume dintre procesele de contact. Ecuaţia caracteristică este de forma:

$$[K]_s + [SO_2 + O_2 + A_2'']_g \rightarrow [SO_3 + SO_2 + O_2 + A_2'']_g + [K]_s. \quad (II.1.9)$$

În proces are loc reacţia reversibilă:

$$SO_2 + 1/2\ O_2 \rightleftarrows SO_3 \quad (II.1.10)$$

Masa de contact folosită astăzi în industria acidului sulfuric este catalizatorul de vanadiu, fabricat sub forma unor granule poroase de diferite forme.

Schema structurii de bază a procesului oxidării catalitice a bioxidului de sulf este reprezentată în figura II.1.7. Lanţul reprezentat în această figură este format din procesele de transfer ale reactanţilor prin faza gazoasă $T_{SO_2(O_2)g}$, prin pori $T_{SO_2(O_2)p}$, reacţia superficială reprezentată prin ecuaţia (II.1.10) şi desorbţia trioxidului de sulf format.

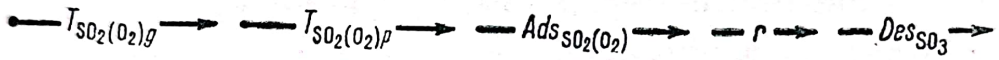


Fig. II.1.7 — Schema structurii de bază a procesului oxidării catalitice a bioxidului de sulf.

Oxidarea catalitică a bioxidului de sulf este un proces, care poate fi considerat ca puternic exoterm. Procesul termic component este alcătuit, la rîndul său, din procesul de degajare de căldură, procesul de transfer de căldură de la suprafaţa de reacţie prin pori şi cel de transfer de căldură prin faza gazoasă.

Contactul dintre faza gazoasă şi catalizator se realizează sub forma stratului fix sau a stratului fluidizat. În industria contemporană a acidului sulfuric se foloseşte cu precădere stratul fix; s-au efectuat însă numeroase cercetări asupra desfăşurării procesului în strat fluidizat şi se fac încercări pentru introducerea acestuia la scară industrială. Procesele hidrodinamice componente se vor concretiza aşa dar, funcţie de una sau alta dintre metodele de contact dintre gaz şi solid menţionate.

1.2.2. Stoichiometria şi echilibrul procesului

Descrierea stoichiometrică a masei de reacţie se efectuează după o singură ecuaţie stoichiometrică independentă. Gradul de transformare al bioxidului de sulf se defineşte, în conformitate cu ecuaţia (I.2.4), prin relaţiile:

$$\eta_{SO_2} = \frac{n^0_{SO_2} - n_{SO_2}}{n^0_{SO_2}} = \frac{n^0_{O_2} - n_{O_2}}{\frac{1}{2} n^0_{SO_2}} = \frac{n^0_{SO_3}}{n^0_{SO_2}}.$$

Ecuaţiile de bilanţ ale componentelor sînt următoarele:

$$n_{SO_2} = n^o_{SO_2}(1 - \eta_{SO_2}). \tag{II.1.11}$$

$$n_{SO_3} = n^o_{SO_2}\eta_{SO_2}. \tag{II.1.12}$$

$$n_{O_2} = n^o_{O_2} - 0{,}5n^o_{SO_2}\eta_{SO_2}. \tag{II.1.13}$$

Ecuaţia bilanţului total este de forma:

$$n_T = n_{SO_2} + n_{O_2} + n_{SO_3} + n_{A''} = n^o_T - 0{,}5n^o_{SO_2}\eta_{SO_2},$$

sau de forma:

$$n_T = n^o_T(1 - 0{,}5x^o_{SO_2}\eta_{SO_2}). \tag{II.1.14}$$

În mod obişnuit se exprimă compoziţia chimică a fazei gazoase prin intermediul procentelor de volum; se notează cu a procentele de volum ale bioxidului de sulf şi cu b cele ale oxigenului. Procesul oxidării catalitice a bioxidului de sulf avînd loc la presiune atmosferică, procentele de volum sînt egale cu cele molare. Ecuaţia (II.1.14) poate fi scrisă şi sub forma:

$$n_T = n^o_T\left(1 - \frac{a}{200}\eta_{SO_2}\right) = n^o_T(1 + \alpha\eta_{SO_2}).$$

Bilanţul componentelor se reprezintă şi sub forma indicată în tabelul II.1.6. în care, pentru simplificare, η_{SO_2} este notat simplu, η. Compoziţia fazei

Tabelul II. 1. 6

Substanţa	Materiale intrate	Materiale ieşite
SO_2	$n^o_{SO_2} = \frac{n^o_T}{100}a$	$n_{SO_2} = n^o_{SO_2}(1-\eta) = \frac{n^o_T}{100}a(1-\eta)$
O_2	$n^o_{O_2} = \frac{n^o_T}{100}b$	$n^o_{O_2} = n^o_{O_2} - 0{,}5\,n^o_{SO_2}\eta = \frac{n^o_T}{100}(b - 0{,}5a\eta)$
A''	$n^o_{A''} = \frac{n^o_T}{100}[100 - (a+b)]$	$n^o_{A''} = n^o_{A''} = \frac{n^o_T}{100}[100 - (a+b)]$
SO_3	—	$n_{SO_3} = n^o_{SO_2}\eta = \frac{n^o_T}{100}a\eta$
TOTAL	n^o_T	$n_T = \frac{n^o_T}{100}(100 - 0{,}5a\eta) = n^o_T(1 + \alpha\eta)$

gazoase se exprimă sub forma concentraţiilor, prin intermediul relaţiilor:

$$x_{SO_2} = \frac{x^o_{SO_2}(1-\eta)}{1-0{,}5\,x^o_{SO_2}\eta} = \frac{a(1-\eta)}{100-0{,}5a\eta} = \frac{a(1-\eta)}{100(1+\alpha\eta)}, \qquad \text{(II.1.15)}$$

$$x_{O_2} = \frac{x^o_{O_2} - 0{,}5\,x^o_{SO_2}\eta}{1-0{,}5\,x^o_{SO_2}\eta} = \frac{b-0{,}5a\eta}{100-0{,}5a\eta} = \frac{b-0{,}5a\eta}{100(1+\alpha\eta)}, \qquad \text{(II.1.16)}$$

$$x_{SO_3} = \frac{x^o_{SO_2}\eta}{1-0{,}5\,x^o_{SO_2}\eta} = \frac{a\eta}{100-0{,}5a\eta} = \frac{a\eta}{100(1+\alpha\eta)}, \qquad \text{(II.1.17)}$$

$$C_{SO_2} = \frac{n_{SO_2}}{V} = \frac{C^o_{SO_2}(1-\eta)}{1+\alpha\eta} = C^o_{SO_2}(1-\eta)\beta = \frac{n^o_T a}{100V^o}(1-\eta)\beta, \qquad \text{(II.1.18)}$$

$$C_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{V} = (C^o_{O_2} - 0{,}5\,C^o_{SO_2}\eta)\beta = \frac{n^o_T}{100V^o}(b-0{,}5a\eta)\beta, \qquad \text{(II.1.19)}$$

$$C_{SO_3} = \frac{n_{SO_3}}{V} = C^o_{SO_2}\eta\beta = \frac{n^o_T}{100V^o}a\eta\beta. \qquad \text{(II.1.20)}$$

Ecuaţia termochimică are forma:

$$SO_2 + 1/2\,O_2 = SO_3; \quad \Delta_R H^o_{298} = -91\,793 \text{ j}.$$

Variaţia efectului termic cu temperatura este dată prin relaţia:

$$\Delta_R H^o_T = [-21055{,}7 - 5{,}618T + 10{,}4575\cdot10^{-3}T^2 - 64{,}212\cdot10^{-9}T^3 + 1{,}648\cdot10^{-9}T^4]\cdot4{,}1855 \text{ J/mol}.$$

Ecuaţia bilanţului termic al fazei gazoase la desfăşurarea adiabatică a procesului are forma:

$$(\Delta H)^o_{(g)} + n^o_{SO_2}\eta_{SO_2}(-\Delta_R H_T) = (\Delta H)^f_g. \qquad \text{(II.1.21)}$$

Entalpia fazei gazoase iniţiale $(\Delta H)^o_g$ se determină prin intermediul relaţiei:

$$(\Delta H)^o_g = (\Delta H)^o_{SO_2} + (\Delta H)^o_{O_2} + (\Delta H)^o_{A''} = n^o_{SO_2}\int_{273}^{T} C_{fSO_2}\,dT + n^o_{O_2}\int_{273}^{T} C_{pO_2}\,dT +$$

$$+ n_{A''}\int_{273}^{T} C_{pA''}\,dT = \frac{n^o_T}{100}a\int_{273}^{T} C_{pSO_2}\,dT + \frac{n^o_T}{100}b\int_{273}^{T} C_{pO_2}\,dT +$$

$$+ \frac{n^o_T}{100}[100-(a+b)]\int_{273}^{T} C_{pA''}\,dT.$$

Entalpia fazei gazoase la ieşirea din strat este dată prin relaţia:

$$(\Delta H)_g^f = (\Delta H)_{SO_2} + (\Delta H)_{O_2} + (\Delta H)_{A''} + (\Delta H)_{SO_3} =$$

$$= n_{SO_2} \int_{273}^{T} C_{p_{SO_2}} dT + n_{O_2} \int_{273}^{T} C_{p_{O_2}} dT + n_{A''} \int_{273}^{T} C_{p_{A''}} dT + n_{SO_3} \int_{273}^{T} C_{p_{SO_3}} dT =$$

$$= \frac{n_T^o}{100} a(1-\eta) \int_{273}^{T} C_{p_{SO_2}} dT + \frac{n_T^o}{100} (b - 0{,}5a\eta) \int_{273}^{T} C_{p_{O_2}} dT +$$

$$+ \frac{n_T^o}{100} [100 - (a+b)] \int_{273}^{T} C_{p_{A''}} dT + \frac{n_T^o}{100} a\eta \int_{273}^{T} C_{p_{SO_3}} dT.$$

Ecuaţia (II.1.21) capătă forma:

$$a \left[(1-\eta) \int_{273}^{T} C_{p_{SO_2}} dT - \int_{273}^{T} C_{p_{SO_2}} dT \right] + \left[(b - 0{,}5a\eta) \int_{273}^{T} C_{p_{O_2}} dT - b \int_{273}^{T} C_{p_{O_2}} dT \right] +$$

$$+ [100 - (a+b)] \left[\int_{273}^{T} C_{p_{A''}} dT - \int_{273}^{T} C_{p_{A''}} dT \right] + a\eta \int_{273}^{T} C_{p_{SO_3}} dT = a\eta(-\overline{\Delta_R H_T^o}).$$

Bilanţul teoretic de materiale se obţine dacă în tabelul II.1.6 se introduce gradul de transformare la echilibru. Acesta din urmă se determină, ca şi pentru orice proces de contact pe baza echilibrului reacţiei chimice, respectiv pe baza echilibrului reacţiei dată prin ecuaţia (II.1.10). Deoarece procesul de oxidare catalitică a bioxidului de sulf decurge la presiune obişnuită se poate scrie:

$$K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = \frac{x_{SO_3}}{x_{SO_2} \cdot x_{O_2}^{1/2} P^{1/2}}. \qquad \text{(II.1.22)}$$

Constanta de echilibru este o funcţie numai de temperatură şi se determină prin intermediul relaţiilor termodinamice generale corespunzătoare. Relaţia cea mai exactă, verificată şi prin măsuri directe a constantei de echilibru, are forma:

$$\lg K_p = \frac{4\,602{,}3}{T} - 2{,}8280 \lg T + 2{,}285 \cdot 10^{-3} T -$$

$$- 7{,}017 \cdot 10^{-7} T^2 + 2{,}484.$$

Fracțiile molare de echilibru din ecuația (II.1.22) se exprimă prin intermediul procentelor volumetrice inițiale și al gradului de transformare al bioxidului de sulf la echilibru. În conformitate cu ecuațiile (II.1.15), (II.1.16) și (II.1.17), ecuația (II.1.22) ajunge la forma:

$$(1 - PK_p^2)a\eta^3 + 2[(a + b)PK_p^2 - 100]\eta^2 + (a + 4b)PK_p^2\eta + \\ + 2bK_pP^2 = 0, \qquad \text{(II.1.23)}$$

sau:

$$\eta = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\dfrac{100 - 0{,}5a\eta}{(b - 0{,}5a\eta)p}}} \qquad \text{(II.1.24)}$$

Ecuația echilibrului termodinamic (II.1.23) sau (II.1.24) permite calculul gradului de transformare al bioxidului de sulf la echilibru și studiul variației acestuia în funcție de compoziția inițială a fazei gazoase, presiune și temperatură. În figura II.1.8, s-au reprezentat, pe diagrama grad de transformare la echilibru — temperatură pentru presiunea atmosferică, curbe corespunzătoare compozițiilor inițiale diferite, iar în figura II.1.9, pe o aceeași diagramă pentru o anumită compoziție inițială ($a = 7\%$, $b = 11\%$), curbe pentru presiuni diferite. Din studiul variației gradului de transformare la echilibru se constată că această mărime devine egală cu unitatea în jurul temperaturii de 673°K. De asemenea rezultă că la $P, T = ct$, gradul de transformare la echilibru este cu atît mai ridicat cu cît raportul b/a este mai mare; la compoziția și temperatura constantă gradul de transformare crește relativ puțin cu mărirea presiunii.

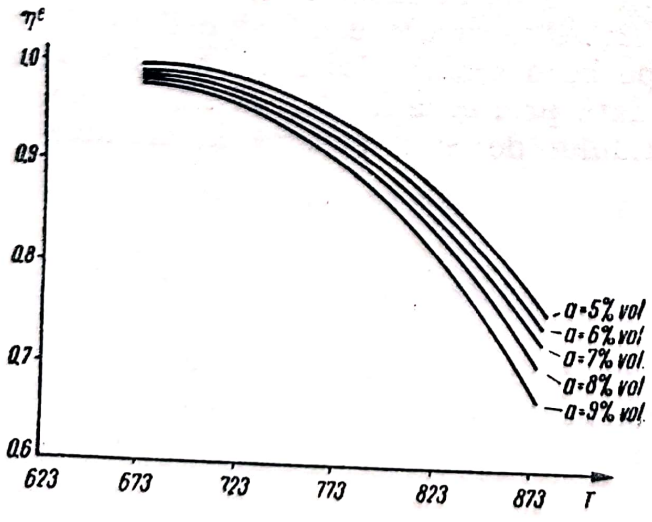


Fig. II.1.8 — Diagrama $\eta^e_{SO_2} - T$ pentru diferite compoziții inițiale și presiunea atmosferică.

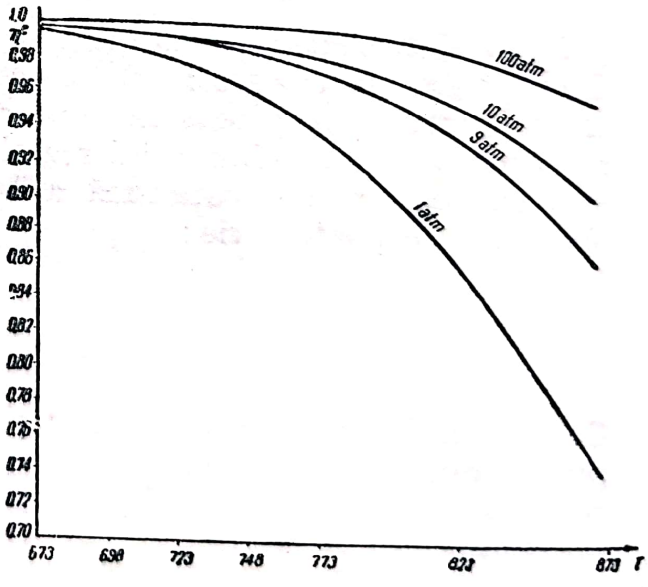


Fig. II.1.9 — Diagrama $\eta^e_{SO_2} - T$ pentru diferite presiuni la compoziție inițială constantă.

1.2.3. Modelarea procesului

1.2.3.1. Modelarea macrocinetică

Procesul oxidării catalitice a bioxidului de sulf se poate desfășura, ca și oricare dintre procesele de contact, după oricare din procesele elementare reprezentate în figura II.1.17, precum și după combinații ale acestora. Modelele macrocinetice simple se clasifică în trei tipuri: modelul macrocinetic procese de transformare, modelul macrocinetic procese de transfer prin faza gazoasă și modelul macrocinetic procese de transfer prin pori.

Modelul macrocinetic procese de transformare este reprezentat, făcîndu-se apel la cinetica formală, prin ecuația:

$$\bar{r}_{SO_3} = K_1 C_{SO_2}^{m} C_{O_2}^{n} C_{SO_3}^{l} - K_2 C_{SO_2}^{m'} C_{O_2}^{n'} C_{SO_3}^{l'} \qquad \text{(II.1.25)}$$

Prin intermediul cineticii Langmuir, sau al cineticii bazate pe teoriile adsorbției pe suprafețe neomogene, se pot obține, în principiu, modele macrocinetice pentru fiecare din cele trei tipuri de procese de transformare, adsorbție, reacție și desorbție. Dintre acestea conform cu cele mai multe din cercetările existente, modelul macrocinetic adsorbție oxigen, este acela care, în condițiile corespunzătoare celor folosite astăzi la scară industrială, reprezintă însăși modelul macrocinetic procese de transformare. Acest model se reprezintă, conform cineticii Langmuir, prin ecuația:

$$\bar{r}_{SO_3} = \frac{K_{ads}^{O_2}}{1 + K_{SO_2} p_{SO_2} + \dfrac{K_{O_2}}{K_p^{1/2}} \dfrac{p_{SO_2}^{1/2}}{p_{SO_3}^{1/2}} + K_{SO_3} p_{SO_3} + K_{A''} p_{A''}} \left(p_{O_2} - \frac{p_{SO_3}^{1/2}}{K_p^{1/2} \cdot p_{SO_2}^{1/2}} \right).$$

Același model se reprezintă, dacă se face apel la cinetica bazată pe teoriile adsorbției pe suprafețe neomogene, indicată deja în ingineria proceselor chimice:

$$\bar{r}_{SO_3} = K_1 p_{O_2} \left(\frac{p_{SO_2}^2}{p_{SO_3}^2} \right)^{\alpha} - K_2 \left(\frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2} \right)^{1-\alpha}.$$

Modelul macrocinetic reacție, reprezentat în forma generală prin ecuația (I.6.10), a fost concretizat de B. Davidson, G. Thodos, sub forma relației:

$$\bar{r}_{SO_3} = \frac{K(p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2} - p_{SO_3}/Kp)}{(1 + K_{SO_2} p_{SO_2} + \sqrt{K_{O_2} p_{O_2}} + K_{SO_3} p_{SO_3} + K_{N_2} p_{N_2})^2}.$$

În literatura consacrată cineticii oxidării catalitice a bioxidului de sulf există un număr mare de ecuații, care ar trebui să corespundă modelului macrocinetic procese de transformare, respectiv unuia dintre cele trei modele componente. În tabelul II.1.7, sînt redate aproape toate aceste ecuații, grupate după catalizatorul folosit și cronologic.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II 1.7

Nr. crt.	Forma ecuației cinetice	Autor
1	2	3
	A. Catalizator pe bază de platină	
1.	$r = KC_{SO_2}C_{O_2}$	R. Knietsch
	$r = KC_{SO_2}C_{SO_3}^{-0,5}$ $r = KC_{SO_2} \cdot C_{SO_3}^{-0,5}$	M. Bodenștein, etc.
2.	$r = KC_{SO_2} \ln \frac{C^e_{SO_2} \cdot C_{SO_3}}{C^e_{SO_3} \cdot C_{SO_2}}$	W. K. Lewis, etc.
3.	$r = K_1(C_{SO_2} - C^e_{SO_2})C_{SO_3}^{-0,5} - K_2(C^e_{SO_3} - C_{SO_3})$	G. B. Taylor
4.	$r = K_1C^2_{SO_2}C_{O_2} - K_2C_{SO_2}$	F. Salsas – Serra
5.	$r = \frac{K_1p_{SO_2}p_{O_2}^{0,5}}{1 + K^{0,5}_{O_2}p^{0,5}_{O_2} + K_{SO_3}p_{SO_2}}\left(1 - p^{-1}_{SO_2}p^{-0,5}_{O_2}p_{SO_3}K_p\right)$	O. Uyehara, etc.
6.	$r = K_1p_{SO_2}p^{0,25}_{O_2}p^{-0,5}_{SO_3} - K_2p^{-0,25}_{O_2}p^{0,5}_{SO_2}$	G. K. Boreskov, etc
	B. Catalizatori pe bază de Fe_2O_3	
7.	$r = K_1C^{1,5}_{SO_2}C_{O_2}C^{0,5}_{SO_3} - K_2C^{-0,5}_{SO_2}C^{0,5}_{SO_3}$	F. D. Milles
8.	$r = K_1C^{0,5}_{SO_2}C^{0,5}_{O_2}C^{0,5}_{SO_3} - K_2C^{-0,5}_{SO_2}C^{0,5}_{SO_3}$	E. L. Kricevska
	C. Catalizatori pe bază de V_2O_5	
9.	$r = KC^2_{SO_2}C^{-0,2}_{SO_3} \ln \frac{C^e_{SO_3}C_{SO_2}}{C^e_{SO_2}C_{SO_3}}$	H. Y. Chaug, etc.
10.	$r = KC_{SO_2}C_{O_2}$ $r = KC_{SO_2}C_{O_2}C^{-0,1}_{SO_3}$	M. Matsui, etc.

(continuare)

Nr. crt.	Forma ecuației cinetice	Autor
1	2	3
11.	$r = K_1 C_{SO_2}^{0,8} C_{O_2} C_{SO_3}^{-0,8} - K_2 C_{SO_2}^{-1,2} C_{SO_3}^{1,2}$	G. K. Boreskov, etc.
12.	$r = K_1 C_{SO_2}^{2} C_{O_2} - K_2 C_{SO_2}^{2}$	F. Colette, etc.
13.	$r = K p_{SO_2}^{0,4} p_{O_2}^{0,8}$	P. H. Calderbank
14.	$r = K_1 p_{SO_2}^{0,5} p_{O_2} - K_2 p_{SO_2}^{-0,5} p_{SO_3}$	P. H. Calderbank
15.	$r = K p_{SO_2}$	T. Baran
16.	$r = K_1 p_{SO_2}^{0,5} p_{SO_3}^{-0,5} - K_2 p_{SO_2}^{-1,5} p_{O_2}^{-1} p_{SO_3}^{1,5}$	R. B. Eklund
17.	$r = \dfrac{K_1 p_{SO_2} p_{O_2}^{0,8} \left(1 - p_{O_2}^{-0,5} p_{SO_2}^{-1} p_{SO_3} K_p^{-1}\right)}{\left(1 + K_{SO_2} p_{SO_2} + K_{O_2}^{0,5} p_{O_2}^{0,5} + K_{SO_3} p_{SO_3}\right)^2}$	M. Goldman, etc.
18.	$r = K p_{SO_2}^{0,32} p_{O_2}^{1,4}$; $r = K p_{SO_2}^{0,29} p_{O_2}^{0,39}$ $r = K p_{SO_2}^{0,44} p_{O_2}^{0,83}$; $r = K p_{SO_2}^{0,11} p_{O_2}^{0,18}$	M. S. Zacharewski, etc.
19.	$r = K p_{SO_2}^{0,4} p_{O_2} p_{SO_3}^{-0,4}$	P. B. Rzajew, etc.
20.	$r = K p_{SO_2}^{2} \left(p_{O_2} - p_{O_2}^{e} - \Delta p_{O_2}\right) p_{SO_3}^{2}$	F. Schhytil, etc.
21.	$r = \dfrac{K_1 p_{O_2} \left(1 - p_{SO_2}^{-2} p_{O_2}^{-1} p_{SO_3}^{2} K p^{-2}\right)}{\left(1 + K_{SO_2} p_{SO_2} p_{SO_3}\right)^2}$	H. Kubală, etc.
22.	$r = \dfrac{K_1 p_{SO_2} p_{O_2}^{0,5} \left(1 - p_{SO_2}^{-2} p_{O_2}^{-1} p_{SO_3}^{2} K p^{-2}\right)}{\left(1 + K_{SO_2} p_{SO_2} + K_{O_2}^{0,5} p_{O_2}^{0,5} + K_{SO_3} p_{SO_3}\right)^2}$	H. Hara, etc.
23.	$r = K p_{SO_2} p_{O_2} \dfrac{[V_\tau] K^{0,5}}{K_{SO_2}^{0,5} p_{SO_2}^{0,5} + p_{SO_3}^{0,5}}$	P. Mars, etc.

(continuare)

Nr. crt.	Forma ecuației cinetice	Autor
1	2	3
24.	$r = \frac{K_1 p_{SO_2} p_{O_2}^{0,5}\left(1 - p_{SO_2}^{-1} p_{O_2}^{-0,5} p_{SO_3} K_p^{-1}\right)}{\left(1 + K_{SO_2} p_{SO_2} + K_{O_2}^{0,5} p_{O_2}^{0,5} + K_{SO_3} p_{SO_3} + K_{N_2} p_{N_2}\right)^2}$	B. Davidson, etc.
25.	$r = K_1 C_{O_2} \frac{p_{SO_2}}{p_{SO_2} + K p_{SO_3}} \left(1 - p_{SO_2}^{-2} p_{O_2}^{-1} p_{SO_3}^2 K_p^{-2}\right)$	G. K. Boreskov, etc.
26.	$r = K\left(C_{SO_2}^e - C_{SO_2}\right)$ $r = K_1\left(C_{SO_2} C_{O_2}^{0,5} - C_{SO_3} K_c^{-1}\right)$	J. Michalek, etc.
27.	$r = K_1 p_{O_2}\left(\frac{p_{SO_2}^2}{p_{SO_3}^2}\right)^{0,4} - K_2\left(\frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2}\right)^{0,6}$	M. I. Temkin
28.	$r = K p_{SO_2}^x p_{O_2}^y p_{SO_3}^z$ $x = 0,17 - 0,55$; $y = 0,41 - 0,87$; $z = 0,13 - 0,98$	Hulett J. R., etc.

Se constată existența unei mari varietăți în forma ecuațiilor cinetice. Unele din aceste ecuații sînt pur empirice. S. Weychert și A. Urbanek au confruntat 34 de ecuații cinetice, analizînd condițiile experimentale în care au fost stabilite, comparînd rezultatele obținute în aceleași condiții prin ecuații diferite. Acești autori ajung la concluzia că multe din ecuațiile existente în literatură s-au stabilit în condiții, în care viteza procesului global era influențată și de vitezele proceselor de transfer, în special, de transferul prin pori. Ecuațiile cinetice stabilite în aceste condiții sînt valabile, firește, numai pentru instalația experimentală în care au fost deduse și nu pot fi extinse pentru alte condiții.

Ecuațiile cinetice stabilite în condiții experimentale, care exclud influența proceselor de transfer, au forme diferite după cum s-a făcut apel la cinetica formală, cinetica Langmuir sau cinetica dedusă din alte teorii de adsorbție. S-a considerat apoi că, în condițiile similare cu cele industriale, procesul de oxidare catalitică a bioxidului de sulf decurge numai după unul dintre modelele macrocinetice corespunzătoare proceselor de transformare. Cei mai mulți autori consideră că aceasta este adsorbția oxigenului, iar alții, că este modelul macrocinetic reacție. Există însă posibilitatea ca, chiar în cadrul condițiilor similare celor în care se efectuează astăzi procesul la scara industrială, să existe unele care să determine desfășurarea procesului

după unul dintre cele trei modele macrocinetice corespunzătoare proceselor de transformare și altele, care să-i determine desfășurarea după un altul dintre aceste modele. De asemenea există posibilitatea ca unul și același proces să se desfășoare inițial după un model macrocinetic și final după un altul.

S. Weychert și A. Urbanek au găsit diferențe mari între rezultatele obținute de ei pe cale experimentală și prin calcul, pe baza celor mai frecvent utilizate dintre cele 34 ecuații cinetice luate în considerație.

Situația existentă în literatură nu este favorabilă alegerii juste a ecuației cinetice. Această situație arată că este nevoie să se pună mai mult accent pe experimentarea directă. Aceasta din urmă se poate efectua la scară de laborator, în condiții stabilite pe baza mecanismului macrocinetic. Datele experimentale obținute pot fi concretizate într-o ecuație cinetică, care să constituie baza de plecare pentru calculul desfășurării procesului în anumite condiții date.

Modelul macrocinetic transfer prin faza gazoasă, reacția fiind reversibilă, poate fi scris sub forma:

$$\bar{q}_{SO_2} = K_{TSO_2}(p_{SO_2} - p^e_{SO_2}) \qquad \text{(II.1.26)}$$

Mărimea $p^e_{SO_2}$ corespunde compoziției fazei gazoase la atingerea echilibrului reacției chimice. Modelul macrocinetic transfer prin pori poate fi reprezentat prin ecuația:

$$\bar{r}_{SO_2} = \xi(K_1 x^m_{SO_2} x^n_{O_2} x^l_{SO_2} - K_2 x^{m'}_{SO_2} x^{n'}_{O_2} x^{l'}_{SO_2})$$

sau:

$$-\bar{q}_{SO_2} = D\left(\frac{dC_{SO_2}}{dx}\right)_{x=0} \qquad \text{(II.1.27)}$$

1.2.3.2. Descrierea matematică după modelele macrocinetice

1.2.3.2.1. Descrierea după modelul macrocinetic procese de transformare

Modelul macrocinetic procese de transformare, reprezentat prin ecuația (II.1.25), trebuie concretizat prin experimentare directă. Această concretizare înseamnă determinarea valorilor numerice ale ordinelor parțiale de reacție. Aceste valori pot varia în funcție de tipul catalizatorului și probabil, în funcție de modelul macrocinetic real după care se desfășoară procesul, adsorbție-reacție-desorbție sau o combinație ale acestora. Este posibilă de asemenea, variația lor în cadrul unuia și aceluiași proces. Sub forma ecuației (II.1.25) pot fi aduse și ecuațiile de tipul (I.6.12) din cadrul ingineriei proceselor chimice. De această dată trebuie recurs la experimentarea directă pentru găsirea valorii numerice a mărimii α. Pentru ilustrarea descrierii matematice a desfășurării procesului după modelul macrocinetic

procese de transformare se face aici apel la ecuațiile indicate în tabelul II.1.7 și anume la cele utilizate frecvent în calcule.

Se poate considera că din ecuația (II.1.25) provine ecuația lui Calderbank dacă $m = 0{,}5$; $n = 1$; $l = 0$; $m' = -0{,}5$; $n' = 0{,}5$, $l' = 1$, ecuația lui Boreskov din 1937 dacă $m = 0{,}8$; $n = 1$, $l = -0{,}8$; $m' = -1{,}2$; $n' = 0$; $l' = 1{,}8$. Se pot considera ca provenind din ecuația (II.1.25) și alte ecuații din tabelul II.1.7. Pentru exemplificare se alege ecuația lui Boreskov din 1937 și anume:

$$r_{SO_3} = K_1' C_{O_2} C_{SO_2}^{0,8} C_{SO_3}^{-0,8} - K_2' C_{SO_3}^{1,2} C_{SO_2}^{-1,2}. \qquad \text{(II.1.28)}$$

La o aceeași formă se poate aduce și ecuația (I.6.12), indicată în ingineria proceselor chimice, dacă se determină experimental mărimea α. După datele lui M. I. Temkin valoarea acestei mărimi, în cazul oxidării bioxidului de sulf pe catalizatori de vanadiu, este de 0,4. Înlocuind această valoare în ecuația menționată se obține tocmai ecuația (II.1.28).

Pentru descrierea matematică se face apel la modelul matematic al reactorului cu deplasare ideală, τ_c reprezentînd $\varepsilon_{ST} V_{ST}/V_\tau^o$. Ecuația bilanțului produsului de reacție SO_3 va avea forma:

$$\frac{dn_{SO_3}}{V^o d\tau_c} = \frac{S\varepsilon_{ST}}{V^o} r_{SO_3}. \qquad \text{(II.1.29)}$$

Introducînd modelul macrocinetic reprezentat prin ecuația (II.1.28) se obține relația:

$$\frac{dn_{SO_3}}{V^o d\tau_c} = K_1 C_{O_2} \left(\frac{C_{SO_2}}{C_{SO_3}}\right)^{0,8} - K_2 \left(\frac{C_{SO_3}}{C_{SO_2}}\right)^{1,2},$$

sau:

$$\frac{dn_{SO_3}}{V^o d\tau_c} = K_1 C_{O_2} \left(\frac{C_{SO_2}}{C_{SO_3}}\right)^{0,8} \left[1 - \frac{1}{K_p} \frac{C_{SO_3}^2}{C_{SO_2}^2 C_{O_2}}\right]. \qquad \text{(II.1.30)}$$

Pe baza ecuațiilor (II.1.12), (II.1.18), (II.1.19) și (II.1.20), această ecuație se aduce la forma:

$$C_{SO_2}^o \frac{d\eta}{d\tau_c} = K_1 (C_{SO_2}^o - 0{,}5 C_{SO_2}^o \eta) \beta \left(\frac{1-\eta}{\eta}\right)^{0,8} \left[1 - \frac{\eta^2}{Kp(1-\eta)^2 (C_{O_2}^o - 0{,}5 C_{SO_2}^o \eta)\beta}\right],$$

sau la forma:

$$\frac{a\,d\eta}{d\tau_c} = K_1 (b - 0{,}5a\eta)\beta \left(\frac{1-\eta}{\eta}\right)^{0,8} \left[1 - \frac{100 V^o}{K_p n_T^o} \frac{\eta^2}{(1-\eta)^2 (b - 0{,}5a\eta)\beta}\right]. \qquad \text{(II.1.31)}$$

În locul acestor ecuații se poate folosi, pentru grade de transformare nu prea mari, ecuația:

$$\frac{d\eta}{d\tau_c} = \frac{K_1}{a} \left(\frac{\eta^e - \eta}{\eta}\right)^{0,8} (b - 0{,}5a\eta)\beta. \qquad \text{(II.1.32)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin integrare se obţine.

$$\tau_c = \int_{\eta_1}^{\eta_2} \frac{a}{K_1} \left(\frac{\eta}{\eta^e - \eta}\right)^{0,8} \frac{1}{(b - 0,5a\eta)} \cdot \frac{273}{T} \, d\eta.$$

Integrarea se face pe cale grafică precizînd regimul termic. Astfel în cazul regimului optim de temperatură, se construiesc experimental izoterme pe diagrama $d\tau_c/d\eta - \eta$ şi apoi curba temperaturilor optime pe aceeaşi diagramă. Viteza de reacţie corespunde cum se ştie, valorii maxime posibile.

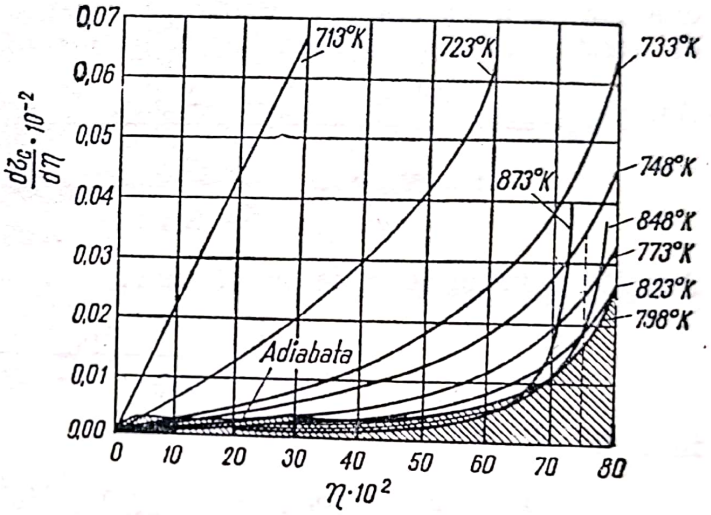


Fig. II.1.10 — Diagrama $d\tau_c/d\eta - \eta$

Desfăşurarea procesului în concordanţă cu curba temperaturilor optime, se va reprezenta, pe diagrama menţionată prin curba care coincide, pentru fiecare valoare a lui η, cu cea mai scăzută dintre izoterme, adică cu acea curbă care ocoleşte izotermele. În figura II.1.10 sînt reprezentate izoterme şi curba optimă. Timpul necesar de contact este egal cu suprafaţa mărginită de curba care ocoleşte familia de izoterme, de ordonatele corespunzătoare şi de segmentul axei abscisei.

În 1967 Boreskov, pe baza analizei unora dintre ecuaţiile cinetice indicate în tabelul II.1.7 şi a unor noi date experimentale, propune, în locul ecuaţiei (II.1.30), o nouă ecuaţie şi anume:

$$\frac{dn_{SO_2}}{V^o d\tau_c} = KC_{O_2} \frac{p_{SO_2}}{p_{SO_2} + Ap_{SO_2}} \left[1 - \frac{1}{K_p^2} \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 \cdot p_{O_2}}\right]. \qquad \text{(II.1.33)}$$

Această ecuaţie se aduce, ca şi ecuaţia (II.1.30), la următoarea formă:

$$\frac{d\eta}{d\tau_c} = \frac{K}{C_{SO_2}^o} (C_{O_2}^o - 0,5C_{SO_2}^o \eta)\beta \frac{1 - \eta}{1 - (1 - A)\eta} \left[1 - \frac{\eta^2}{K_p^2 (1 - \eta)^2 (b - 0,5a\eta)\beta}\right]. \qquad \text{(II.1.34)}$$

Boreskov verifică ecuaţia (II.1.33) şi găseşte $A = 0,7$ pentru următoarele condiţii experimentale: catalizator tip BAV cu 8,5% V_2O_5 şi

raportul dintre potasiu și vanadiu de K : V = 2,5 : 1, granulele catalizatorului cu dimensiunile $R = 0,25 \div 0,5$ și $R = 0,5 \div 1$ mm; $a = 8 \div 23\%$, $b = 15 \div 45\%$; $T = 755$°K și $\eta = 80 \div 96\%$. După părerea autorului ecuația poate fi folosită, în condițiile menționate, ca ecuație de calcul bazată tot pe modelul macrocinetic adsorbție O_2 ca și ecuația (II.1.30). Înlocuind valoarea A în ecuația (II.1.34) aceasta devine:

$$\frac{d\eta}{d\tau_c} = \frac{K}{a}(b - 0,5a\eta)\beta\frac{1-\eta}{1-0,3\eta}\left[1 - \frac{\eta^2}{K_p^2(1-\eta)^2(b-0,5a\eta)\beta}\right]. \quad \text{(II.1.35)}$$

Modelele macrocinetice pot fi exprimate, cum se știe și prin intermediul cineticii Langmuir. Pentru a ilustra metoda descrierii matematice în acest caz, se consideră modelul macrocinetic adsorbție oxigen:

$$\bar{r}_{SO_2} = \frac{K_{ads}}{1 + K_{SO_2}p_{SO_2} + \dfrac{K_{O_2}p_{SO_2}^2}{K_p^2 p_{SO_3}^2} + K_{SO_3}p_{SO_3} + K_{N_2}p_{N_2}}\left(p_{O_2} - \frac{p_{SO_3}^2}{K_p^{1/2}p_{SO_2}^{1/2}}\right).$$

Această ecuație se scrie sub forma:

$$\bar{r}_{SO_2} = \frac{p_{O_2} - A}{a + bp_{SO_2} + A' + Cp_{SO_3} + dp_{N_2}}.$$

în care:

$$a = \frac{1}{K_{ads}}\ ;\ b = \frac{K_{SO_2}}{K_{ads}}\ ;\ A' = \frac{K_{O_2}}{K_p^2 K_{ads}}\left(\frac{p_{SO_2}^2}{p_{SO_3}^2}\right);\ C = \frac{K_{SO_3}}{K_{ads}}\ ;\ d = \frac{K_{N_2}}{K_{ads}}.$$

Pentru descrierea matematică se face apel, ca și în cazul precedent, la modelul matematic al reactorului cu deplasare ideală. Ecuația de bilanț este ecuația (II.1.29). Introducînd modelul macrocinetic în această ecuație se obține:

$$\frac{dn_{SO_2}}{V^\circ d\tau_b} = \frac{p_{O_2} - A}{a + bp_{SO_2} + A' + Cp_{SO_3} + dp_{N_2}}.$$

De aici:

$$\tau_c = \frac{a}{V^\circ}\int_0^\eta \frac{d\eta}{p_{O_2} - A} + \frac{b}{V^\circ}\int_0^\eta \frac{p_{SO_2}d\eta}{p_{O_2} - A} + \frac{1}{V^\circ}\int_0^\eta \frac{A'd\eta}{p_{O_2} - A} + \frac{C}{V^\circ}\int_0^\eta \frac{p_{SO_3}d\eta}{p_{O_2} - A} +$$

$$+ \frac{d}{V^\circ}\int_0^\eta \frac{p_{N_2}d\eta}{p_{O_2} - A}.$$

Se înlocuiesc mărimile p_{A_i} cu cele corespunzătoare compoziției inițiale și cu gradul de transformare și se integrează.

Descrierea matematică a procesului prin intermediul ecuațiilor menționate este firește valabilă numai în condițiile curgerii ideale a fazei gazoase și în regim izoterm. Pentru regimul adiabatic este necesară încă ecuația adiabatei care are forma:

$$\eta_{SO_2} - \eta^0_{SO_2} = -\frac{\overline{\rho}\overline{C_p}}{C^0_{SO_2}\overline{\Delta_R H}}(T - T^0).$$

1.2.3.2.2. Descrierea după modelul macrocinetic proces de transfer prin faza gazoasă

Pentru descrierea matematică se face apel și în acest caz, la modelul matematic al reactorului cu deplasare ideală:

$$\frac{dn_{SO_2}}{VSd\tau_c} = \frac{\varepsilon_{ST}}{V^0}\bar{q}_{SO_2}.$$

Introducînd modelul macrocinetic reprezentat prin ecuația (II.1.26) se obține:

$$\frac{dn_{SO_2}}{V^0 d\tau_c} = \frac{K_T \varepsilon_{ST} S}{V^0}(C_{SO_2} - C^e_{SO_2}),$$

sau:

$$\frac{d\eta_{SO_2}}{V^0 d\tau_c} = \frac{K_T S}{V_{ST}}(C_{SO_2} - C^e_{SO_2}) = K'_T S(C_{SO_2} - C^e_{SO_2}). \qquad \text{(II.1.36)}$$

În cazul contactului dintre gaze și catalizator concretizat ca strat fix, coeficientul de transfer prin faza gazoasă K_T poate fi determinat printr-o ecuație de forma:

$$Sh = A Re^m Sc^n,$$

în care $A = 0{,}43$, $m = 0{,}7$ și $n = 1/3$.

De aici, notînd cu D_{SO_2} coeficientul de difuzie al SO_2 și cu d_p diametrul unei particule, rezultă:

$$K'_T = 0{,}43\ Re^{0,7} Sc^{1/3} \frac{D_{SO_2}}{d_p}. \qquad \text{(II.1.37)}$$

Deoarece într-un strat granular

$$R_e = \frac{W d_p}{\gamma} = \frac{W_f d_p}{(1 - \varepsilon_{ST})\gamma}; \quad S = \frac{4(1 - \varepsilon_{ST})}{d_p},$$

se poate scrie:

$$K'_T = 0{,}43 \frac{W_f^{0,7} d_p^{0,7}}{(1 - \varepsilon_{ST})^{0,7}\gamma} \cdot \frac{Sc^{1/3} D_{SO_2}}{d_p}.$$

În fine, se obţine:

$$\frac{dn_{SO_2}}{V^o d\tau_c} = 1{,}72\, W_f^{0,7} \frac{(1-\varepsilon_{ST})^{0,3}}{d_p^{1,3}} \frac{D_{SO_2}}{\gamma^{0,7}} Sc^{1/3}(C_{SO_2} - C^e_{SO_2}),$$

sau:

$$\frac{dn_{SO_2}}{V^o d\tau_c} = 1{,}72\, W_f^{0,7} \frac{(1-\varepsilon_{ST})^{0,3}}{d_p^{1,3}} \frac{D^{0,67}_{SO_2}}{\gamma^{0,37}} (C_{SO_2} - C^e_{SO_2}). \qquad \text{(II.1.38)}$$

1.2.3.2.3. Descrierea după modelul macrocinetic transfer prin pori

Pentru descrierea matematică se concretizează ecuaţia (I.6.38) din cadrul ingineriei proceselor chimice, obţinîndu-se relaţia:

$$\frac{dn_{SO_2}}{\tau dS_{por}} = \sqrt{\frac{4D}{r_{por}} \int_{C^e_{SO_2}}^{C_{SO_2}} (\bar{r}_{SO_2})\, dC_{SO_2}}.$$

Este mai comod pentru calcul ca această ecuaţie să se scrie sub forma:

$$\frac{dn_{SO_2}}{\tau dS_{por}} = D\left(\frac{dC_{SO_2}}{dx}\right)_{x=0}, \qquad \text{(II.1.39)}$$

şi să se stabilească mărimea $(dC_{SO_2}/dx)_{x=0}$ În acest scop se fac transformările indicate mai jos. Mărimea C_{SO_2} se exprimă conform ecuaţiei (II.1.20) şi presupunînd $\beta = 1$ prin relaţia:

$$C_{SO_2} = C^o_{SO_2}\eta.$$

Se introduce mărimea adimensională:

$$y = \eta/\eta^e.$$

Ţinînd seama de aceste relaţii se poate scrie:

$$\left(\frac{dC_{SO_2}}{dx}\right)_{x=0} = C^o_{SO_2}\eta^e \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=0}. \qquad \text{(II.1.40)}$$

Mărimea $(dy/dx)_{x=0}$ se calculează după metoda cunoscută:

$$\frac{d^2C_{SO_2}}{dx^2} = -\frac{2}{r_{por}D}(\bar{r}_{SO_2}); \quad a\eta^e \frac{d^2y}{dx^2} = -\frac{2}{r_{por}D}(\bar{r}_{SO_2}).$$

Mărimea $\bar{r}_{SO_2}$ se exprimă prin ecuaţia cinetică simplificată:

$$\bar{r}_{SO_2} = K_s C^o_{O_2} \frac{\eta^e - \eta}{\eta} = K_s C^o_{O_2} \frac{1-y}{y}.$$

De aici:

$$C^{o}_{SO_2}\eta^{e}\frac{d^2y}{dx^2} = -\frac{2K_sC^{o}_{O_2}}{r_{por}D}\frac{1-y}{y}$$

sau:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = -\frac{2K_sb}{r_{por}.a.D.\eta^{e}}\frac{1-y}{y} = -B^2\frac{1-y}{y}. \qquad (II.1.41)$$

Această ecuație se poate aduce, după metoda cunoscută, la forma:

$$d\left(\frac{dy}{dx}\right)^2 = -2B^2\frac{1-y}{y}dy \qquad (II.1.42)$$

Ținînd seama de condițiile limită:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=L} = 0,\ y = y^f;\ \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=0},\ y = y^v$$

și integrînd se obține următoarea relație:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=0} = \sqrt{2}B\sqrt{y^v + \ln\frac{y^f}{y^v} - y^f} \qquad (II.1.43)$$

Ecuația (II.1.39), devine:

$$\frac{dn_{SO_3}}{\tau dS_{por}} = C^{o}_{SO_2}\eta^{e}D\sqrt{2}B\sqrt{y^v + \ln\frac{y^f}{y^v} - y^f}$$

Debitul de SO_3 consumat în proces va fi exprimat prin relația:

$$n^{SO_3}_{\tau} = \pi r^2_{por}\sqrt{2}BC^{o}_{SO_2}\eta^{e}D\sqrt{y^v + \ln\frac{y^f}{y^v} - y^f} \qquad (II.1.44)$$

Mărimea y^f se referă la valoarea corespunzătoare la capătul porului de lungime L și se calculează prin intermediul ecuației

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}B}\int_{y^v}^{y}\frac{dy}{\sqrt{y + \ln\frac{y^f}{y} - y^f}} \qquad (II.1.45)$$

Mărimea y^v reprezintă valoarea în faza gazoasă dintre granule.

Gradul de utilizare al suprafeței interne se calculează folosind ecuația (I.6.38) din cadrul ingineriei proceselor chimice:

$$\zeta = \frac{\overline{C}_{SO_3}}{C^{v}_{SO_3}}.$$

Deoarece

$$\overline{C}_{SO_3} = \frac{\left(n_\tau^{SO_3}\right)_{por}}{\pi r_{por}^2 L} = \frac{C^o_{SO_3} D \eta^e}{L} \sqrt{y^v + \ln \frac{y^f}{y^v} - y^f},$$

și

$$C^o_{SO_3} = \frac{\left(\pi_\tau^{SO_3}\right)_{r_{por}}}{\pi r_{por}^2 L} = \frac{2K_s C^o_{O_2}}{r_{por}} = \frac{1 - y^v}{y^v},$$

rezultă

$$\zeta = \frac{r_{por} \cdot a \cdot D \cdot \eta^e \cdot \sqrt{2} \cdot B \sqrt{y^v + \ln \frac{y^f}{y^v} - y^f}}{2K_s b L \frac{1 - y^v}{y^v}} \qquad \text{(II.1.46)}$$

sau, ținînd seama de semnificația mărimii B:

$$\zeta = \frac{\sqrt{2} \sqrt{y^v + \ln \frac{y^f}{y^v} - y^f}}{BL \frac{1 - y^v}{y^v}}. \qquad \text{(II.1.47)}$$

Se calculează y^f din ecuația (II.1.45) și prin intermediul ecuației (II.1.47) se determină gradul de utilizare a suprafeței interne.

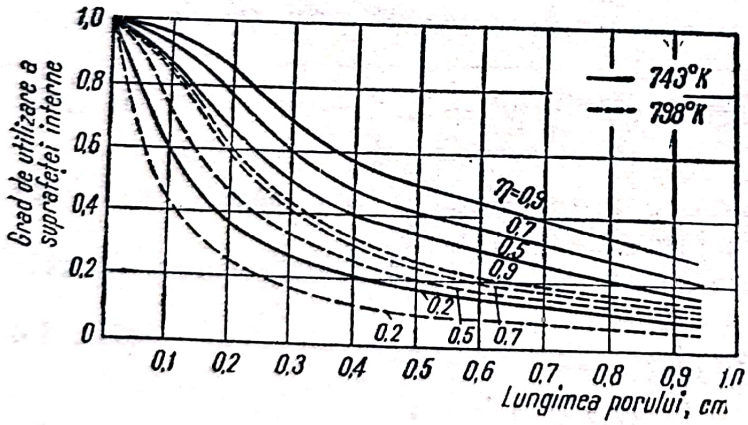


Fig. II.1.11 — Diagrama grad de utilizare a suprafeței interne — lungimea porului.

În figura II.1.11 s-au reprezentat, pe diagrama grad de utilizare a suprafeței interne — lungimea porului, curbe care diferă după valoarea gradului de transformare η_{SO_2} și după temperatură. Aceste curbe s-au obținut pe baza valorilor:

$$r_{mediu} = 10^{-5} \text{ cm}; \qquad K_s = 2{,}3 \cdot 10^{-5},$$
$$a = 7{,}00; \quad b = 9{,}25; \qquad D_{mediu} = 0{,}43 \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Se constată din această figură că gradul de utilizare a suprafeţei interne scade cu creşterea lungimii porului, la început puţin şi apoi mai repede şi în fine iarăşi puţin. Cu creşterea gradului de transformare al bioxidului de sulf, la celelalte condiţii egale, se măreşte gradul de utilizare. De asemenea, la temperaturi mai scăzute gradul de transformare este mai mare.

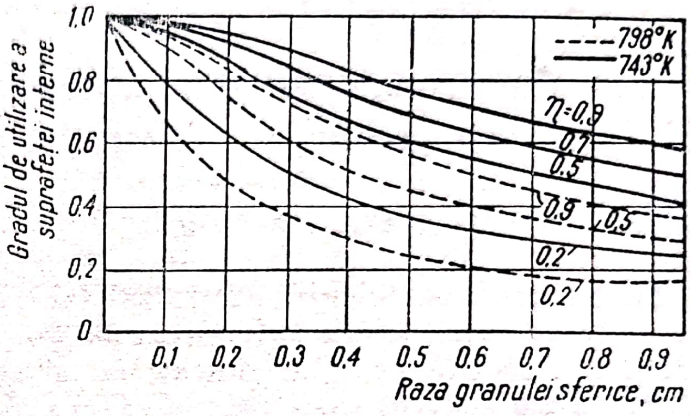


Fig. II.1.12 — Diagrama grad de utilizare a suprafeţei interne — raza granulei sferice.

Pentru descrierea matematică a desfăşurării procesului în granule de catalizator se folosesc relaţiile indicate în cadrul ingineriei proceselor chimice, în figura I.6.10 şi în ecuaţiile (I.6.40) şi (I.6.41). În figura II.1.12 sînt reprezentate curbe, care diferă prin valorile η şi T, pe diagrama grad de utilizare a suprafeţei interne — raza granulelor sferice şi în figura II.1.13 pe diagrama grad de utilizare a suprafeţei interne — raza granulei cilindrice. Din aceste diagrame se constată, că pentru granule cu raze medii mai mici de 0,1 cm gradul de folosire a suprafeţei interne la 743 °K este pentru toate gradele de transformare apropiat de unitate. Aceasta este

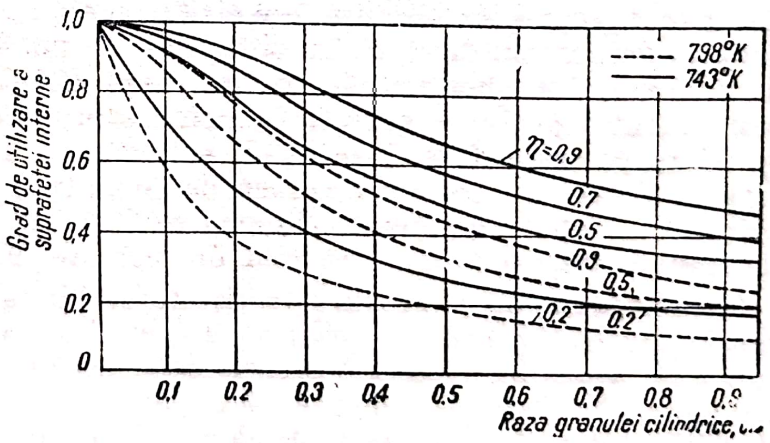


Fig. II.1.13 — Diagrama grad de utilizare a suprafeţei interne — raza granulei cilindrice.

o dovadă că, în condiţiile corespunzătoare, procesul se desfăşoară numai după modelul macrocinetic reacţie, respectiv procese de transformare. Pentru granule cu raze medii mai mari începe să aibă loc desfăşurarea procesului şi după modelul macrocinetic transfer prin pori. Rolul acestuia din urmă devine preponderent pentru raze medii ale granulei mai mari de 0,5 cm.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru descrierea matematică a desfăşurării procesului în strat, dacă granulele au aceeaşi rază se foloseşte ecuaţia (I.6.42) şi dacă au mărimi diferite ecuaţia (I.6.43), precum şi ecuaţiile referitoare la calculul coeficientului efectiv de difuzie (I.6.45) sau (I.6.48) şi a constantei efective a vitezei de reacţie (I.6.47), ecuaţii indicate în ingineria proceselor chimice.

1.2.4. Catalizatorii folosiţi în procesul oxidării catalitice a bioxidului de sulf

1.2.4.1. Compoziţie şi structură

Pentru oxidarea bioxidului de sulf au fost propuşi un număr deosebit de mare de catalizatori. Primul catalizator întrebuinţat în industrie a fost platina. Datorită costului ridicat, cît şi sensibilităţii ei la otrăvire, s-au făcut numeroase cercetări pentru găsirea altor catalizatori. Astfel, au fost încercate metale ca: paladiu, aliaje de platină cu paladiu, ruteniu, etc. În acelaşi timp, s-au cercetat oxizii metalelor: Fe, Cu, Mn, V, Cr, W, Mo, Sn, Sb, Bi, Cd, Ca, Zn, etc. Toate aceste cercetări au dus la concluzia că pentoxidul de vanadiu este componentul activ cel mai corespunzător. Introducerea promotorilor şi suportului a dus la obţinerea catalizatorilor industriali de vanadiu, care au înlocuit practic complet platina.

Toţi catalizatorii industriali de vanadiu au la bază sistemul $V_2O_5—K_2O—SiO_2$, adică componentul activ de bază, promotorul principal şi suportul. Aceste componente interacţionează între ele, precum şi cu bioxidul şi trioxidul de sulf în procesul de formare al catalizatorului, formînd un component activ complex. Se admite astăzi, că acest component este pirosulfovanadatul de potasiu dizolvat în pirosulfat de potasiu sau, în cazul folosirii şi a fosforului, heteropoliacizi de tipul $2K_2O,\ P_2O_5.\ 0{,}5\ SiO_2 \cdot V_2O_5$. Componentul activ se găseşte în catalizatorul industrial, fiind distribuit pe întreaga suprafaţă internă a suportului. În procesul de formare a catalizatorului are loc un fenomen de colmatare a porilor cu un diametru mai mic de 10^{-5} cm. Acest fenomen se datoreşte apariţiei fazei lichide în sistemul corespunzător procesului de formare $V_2O_5—K_2O—SO_3$.

Catalizatorul de vanadiu este firesc stabil într-un anumit interval de temperatură. S-a preparat şi încercat catalizatorul format numai din pentoxid de vanadiu. Acesta lucrează însă într-un interval prea restrîns de temperatură. Sărurile alcaline şi suportul măresc stabilitatea. Acţiunea stabilizantă a sărurilor alcaline creşte în ordinea Na, K, Rb, Cs. Cercetări experimentale au arătat că o acţiune analoagă cu aceea a sărurilor alcaline o au şi sărurile de Ba, Al, Sn, Pb, Ag, Mn, precum şi lantanidele în ordinea La, Ce, Pr, Nd. În acelaşi sens, acţionează fosfaţii metalelor alcaline sau alcalino-teroase. Rezultate obţinute de mai mulţi cercetători au confirmat justeţea concepţiilor despre efectul de stabilizare al sărurilor de potasiu ale heteropoliacizilor asupra compuşilor de vanadiu pentavalent.

Scanned with OKEN Scanner

Pe această bază, metodele de stabilizare a pentoxidului de vanadiu se împart în două grupe principale: stabilizarea prin intermediul componentului activ de tipul pirosulfovanadatului şi stabilizarea prin intermediul heteropoliacizilor.

Intervalul de temperatură în care sînt stabili catalizatorii cu sistemul de bază $V_2O_5—K_2O—SiO_2$ este cuprins între 673 şi 873°K. Limita inferioară depinde în mare măsură de compoziţia gazelor. Pentru îmbunătăţirea procesului industrial de oxidare catalitică a bioxidului de sulf este necesar, în special, un catalizator care să aibă o activitate ridicată în domeniul temperaturilor joase. Cercetări experimentale au dus deja la obţinerea, după una sau cealaltă din cele două metode menţionate, a unor astfel de catalizatori. Pentru aceasta s-a cercetat influenţa conţinutului de V_2O_5, a raportului $n_{K_2O}/n_{V_2O_5}$, a introducerii promotorilor noi, a folosirii diferitelor sorturi de suport, precum şi prepararea diferitelor sorturi de catalizatori pe bază de heteropoliacizi.

Conţinutul în V_2O_5 variază între 5—11%; un conţinut mărit compensează pierderile prin volatilizare. Creşterea raportului $n_{K_2O}/n_{V_2O_5}$ de la 2 : 1 la 4 : 1 a dat rezultate satisfăcătoare în mărirea activităţii la temperaturi joase. În acelaşi sens au acţionat promotorii noi, deja menţionaţi, pe bază de Pb, Cr, Ba, Al, etc, lantanide. Alături de acidul fosforic, pot forma cu vanadiul pentavalent heteropoliacizi şi acidul boric, molibdenic, wolframic; rezultatele cele mai bune s-au obţinut însă cu acidul fosforic.

În tabelul II.1.8, se indică compoziţia chimică a principalelor tipuri de catalizatori de vanadiu, produşi de anumite firme.

Catalizatorii proaspeţi au un număr mare de pori, volumul maxim al porilor şi volumul lor pe unitatea de masă diferă de la un catalizator la altul. După funcţionare îndelungată se micşorează numărul de pori cu raze mici şi creşte numărul de pori cu raze mari, fără ca volumul total să varieze mult.

Tabelul II.1.8.

Compoziţia catalizatorului, %	Monsanto	BASF	Nippon	BAV	SVD
V_2O_5	6,80	7,40	7,20	10,72	9,02
K_2O	10,49	9,61	10,88	16,66	12,34
SiO_2	67,53	68,00	67,28	42,47	74,20
Fe_2O_3	0,49	6,91	0,56	—	—
Al_2O_3	1,85	—	2,56	3,0	—
CaO	0,20	0,39	0,20	—	2,07
SO_3	12,25	8,08	11,14	—	2,37
BaO	—	—	—	27,15	—

Suprafaţa specifică internă scade însă destul de mult. Aceasta se datoreşte faptului că prin funcţionare îndelungată au loc modificări importante în macrostructura catalizatorului.

1.2.4.2. Otrăvirea şi regenerarea maselor de contact de vanadiu

1.2.4.2.1. Otrăvirea catalizatorului

Unul din avantajele masei de contact din vanadiu, faţă de cele din platină, este sensibilitatea mai redusă la otrăvuri. Otrăvirea masei de contact din vanadiu de către impurităţile din gaze, este totuşi destul de puternică, pentru a nu se putea renunţa la purificarea specială.

Impuritatea cea mai vătămătoare pentru masele de contact din vanadiu, este sulfatul de fier şi determină cea mai vizibilă otrăvire. În condiţiile de exploatare se observă deseori formarea unei cruste pe primele straturi ale masei de contact şi mai ales în locurile sale de contact cu tuburile schimbătoare de căldură.

Crustele sînt formate din granule de catalizator parţial distruse, lipite cu o substanţă roză, compusă din sulfat de fier şi pentoxid de vanadiu. Formarea crustelor determină următoarele fenomene, în afară de scăderea activităţii masei de contact: creşterea progresivă a rezistenţei hidraulice, reducerea schimbului de căldură, distribuirea neuniformă a gazului pe secţiunea aparatului, dezechilibrarea regimului de funcţionare a aparatului de contact. Crusta apare prin condensarea acidului sulfuric. Acesta provine din ceaţă şi picăturile de acid sulfuric, eventual, existente în gaze. Acidul sulfuric dizolvă componenţii activi ai catalizatorului, praful de oxizi de fier antrenat de gaze din conducte, precum şi fierul tuburilor schimbătoarelor de căldură. La ridicarea temperaturii în aparatul de contact acidul sulfuric se evaporă şi rămîn crustele. Otrăvirea cu sulfat de fier se poate evita prin uscare şi îndepărtarea completă din gaze a ceţei de H_2SO_4.

Arsenul (As_2O_3, AsH_3), constituie o impuritate existentă în gazele de prăjire, capabilă să otrăvească puternic masa de contact din vanadiu. La începutul întrebuinţării acestui catalizator, s-a răspîndit părerea că el nu este otrăvit de către compuşii arsenului. În realitate otrăvirea se manifestă puternic la folosirea masei de contact din vanadiu, deşi este cu mult mai redusă decît în cazul platinei.

Pe suprafaţa catalizatorului, trioxidul de arsen (As_2O_3) din gaze, se oxidează la pentaoxid de arsen (As_2O_5), substanţă nevolatilă. Aceasta este absorbită ireversibil pe suprafaţa catalizatorului, ceea ce are ca rezultat mascarea centrelor active ale catalizatorului. În tabelul II.1.9 şi diagrama corespunzătoare din figura II. 1.14, se indică dinamica otrăvirii catalizatorului de vanadiu.

Din tabel şi diagramă se pot constata două fenomene importante şi anume:

1) Existenţa a două perioade distincte în procesul otrăvirii catalizatorului cu arsen. O perioadă iniţială corespunzătoare ramurei AB şi una finală corespunzătoare ramurei BC a curbei.

2) Prin admisia continuă de otravă, catalizatorul se saturează cu arsen, atingînd o otrăvire limită, căreia îi corespunde o activitate catalitică de-

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II.1.9.

Durata τ,s	As_2O_3 în catalizator, g.	Constanta de reacție — K.	100. η_{SO_3}
0,00	0,0	16,65	94,4
1,30	0,03	16,30	94,2
5,00	0,11	15,30	93,7
11,45	0,24	13,80	92,7
13,30	0,27	13,00	92,0
16,00	0,34	11,70	90,7
18,30	0,39	10,60	89,3
21,30	0,44	10,00	88,4
48,15	0,96	6,4	79,3
54,00	1,08	5,8	77,2
57,00	1,13	5,7	76,4
60,00	1,21	5,4	75,5
79,30	1,63	4,6	71,6
85,00	1,73	4,55	71,2
92,30	1,90	4,52	71,0
97,45	2,00	4,38	70,2
98,00	2,01	—	70,3

terminată. Aceasta nu mai scade prin admisia ulterioară a otrăvii. În prima perioadă de otrăvire (ramura AB), activitatea masei de contact scade direct proporțional cu cantitatea de trioxid de arsen (As_2O_3) intrată. S-a constatat de asemenea că otrăvirea catalizatorului de vanadiu cu arsen este în funcție de condițiile date, reversibilă sau ireversibilă Pentru condițiile industriale este caracteristică otrăvirea ireversibilă. Vaporii de apă nu influențează asupra masei de contact din vanadiu decît la temperaturi scăzute, cînd are loc condensarea H_2SO_4. În timpul opririi aparatului de

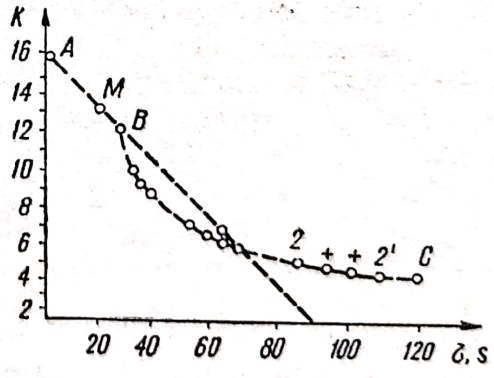


Fig. II.1.14 — Dinamica otrăvirii catalizatorului de vanadiu.
K — constanta vitezei de reacție; τ — durata.

contact nu este permisă intrarea aerului din exterior. Acesta aduce vapori de apă care, cu SO_3 existent în masa de contact, formează H_2SO_4 distrugînd catalizatorul. Seleniul constituie o otravă pentru masele de contact de vanadiu numai sub temperatura de 673°K. Otrăvirea este reversibilă. Bioxidul de carbon nu are acțiune vătămătoare asupra masei de contact din vanadiu. Oxidul de carbon, după datele celor mai mulți, cerce-

Scanned with OKEN Scanner

tători nu constituie o otravă a catalizatorului de vanadiu. În prezența însă a mari cantități de oxid de carbon în gaze, poate avea loc reducerea trioxidului de sulf, după ecuația:

$$SO_3 + CO \rightleftharpoons SO_2 + CO_2$$

Hidrocarburile acționează ca otravă în anumite condiții. Prin arderea incompletă, în condițiile din aparatul de contact, a hidrocarburilor se separă carbonul care acoperă suprafața catalizatorului. Separarea carbonului depinde de natura hidrocarburii, concentrația lor, concentrația oxigenului și de temperatură. Hidrogenul sulfurat, halogenii și compușii halogenați nu au o acțiune vătămătoare asupra catalizatorului de vanadiu. Fluorura de siliciu are o acțiune vătămătoare asupra căreia nu există încă date sigure. Sulful, sulfura de carbon, nu au acțiune otrăvitoare în prezența cantităților suficiente de oxigen.

1.2.4.2.2. Regenerarea masei de contact

Prin regenerarea masei de contact se înțelege operația sau complexul de operații care se efectuează în scopul de a readuce activitatea catalizatorului otrăvit, la valoarea inițială sau la o valoare apropiată de aceasta. Ca urmare, regenerarea unei mase de contact poate fi totală sau parțială. În cazul otrăvirii masei de contact de către sulfatul de fier, nu există o metodă satisfăcătoare de regenerare. În acest caz, din masa de contact otrăvită se extrag compușii vanadiului și se întrebuințează la prepararea unei noi mase de contact. Otrăvirea cu arsen reversibilă se lichidează ușor prin suflarea masei de contact, din aparatul de contact, cu aer sau cu gaze de prăjire curate. Otrăvirea cu arsen ireversibilă nu poate fi lichidată prin suflarea catalizatorului cu aer, cu gaze curate sau cu azot. O regenerare parțială a masei de contact otrăvite se realizează prin suflarea cu un amestec gazos, format din bioxid de sulf, aer și acid clorhidric gazos. (Ex: 7% SO_2 + 2,5% HCl + aer).

Restabilirea activității se explică prin acțiunea chimică reciprocă a componenților activi din amestecul gazos și arsenul din catalizator. Acidul clorhidric se oxidează la Cl_2 și apă, iar arsenul se evaporă sub formă de $AsCl_3$. Vaporii de apă, acidul clorhidric gazos și clorul, nu sînt periculoase pentru catalizator la temperatura normală a procesului de contact. Restabilirea parțială a masei de contact otrăvite cu arsen, se poate atinge și la suflarea catalizatorului cu un amestec de gaze de prăjire și vapori de apă, dacă se iau măsurile pentru a evita formarea H_2SO_4.

În condiții industriale se poate folosi o metodă simplă care, deși nu are decît un efect mic în restabilirea activității, este avantajoasă datorită ușurinței aplicării sale.

Ea constă în a umezi amestecul gazos pînă la un conținut de 0,2—0,3% apă și a-l trece prin aparatul de contact; în acesta se ridică temperatura pentru a evita condensarea acidului sulfuric. Reducerea activității masei

Scanned with OKEN Scanner

de contact din vanadiu are loc şi în cazul deranjării regimului termic în aparatul de contact. Supraîncălzirea determină schimbări profunde în structura catalizatorului şi-l scoate din funcţiune. Ca şi în cazul otrăvirii cu sulfat de fier, nu există o metodă satisfăcătoare de regenerare. Otrăvirea cu seleniu se lichidează prin încălzirea masei de contact la 753—773°K. În toate cazurile cînd masa de contact din vanadiu este scoasă din uz, ea se foloseşte la extragerea compuşilor din vanadiu în scopul preparării unei mase proaspete.

1.2.4.3. Tehnologia catalizatorilor de vanadiu

Teoriile catalizei furnizează date încă insuficiente asupra legăturii dintre compoziţia chimică şi activitate, pentru ca aceste date să poată servi ca îndreptar în practica fabricării catalizatorului. De aceea, fabricarea catalizatorului constituie o problemă destul de complexă bazată pe încercări experimentale directe. Ea presupune o activitate creatoare de durată pentru obţinerea reţetelor, instalaţii utilate cu aparatură modernă şi o supraveghere atentă şi calificată a tuturor fazelor de fabricaţie.

Problema de bază în tehnologia catalizatorului este asigurarea unei calităţi superioare. Principalii factori care determină proprietăţile catalizatorului sînt: compoziţia chimică şi macrostructura, structura poroasă şi forma geometrică a granulei. În afara acestora, un rol important au şi factori ca: rezistenţa mecanică, stabilitatea la recristalizare şi la acţiunea impurităţilor din gaze, etc.

Catalizatorii de vanadiu se pot prepara după ambele metode folosite obişnuit la fabricarea catalizatorilor. Vanadiul se introduce sub formă de vanadat de potasiu, de amoniu, sau ca pentoxid de vanadiu. Promotorii se introduc sub forma combinaţiilor lor obişnuite. Suportul se introduce ca bioxid de siliciu provenit prin purificarea surselor naturale sau obţinut artificial şi anume, sub formă de: zeolit, diatomit, piatră ponce, kiselgur, bioxid, de siliciu precipitat, etc.

În momentul de faţă se pot formula cîteva principii generale, care permit să se întrevadă într-o anumită măsură influenţa condiţiilor de preparare asupra structurii poroase. Reglarea acesteia se poate realiza prin intervenţia asupra forţelor capilare şi a dimensiunii particulelor în faza de preparare în care componenţii principali sînt sub formă coloidală, prin introducerea unor adaosuri care se îndepărtează prin operaţii ulterioare, prin utilizarea unor suporturi corespunzătoare.

Pentru ilustrarea tehnologiei catalizatorilor se indică, sub o formă generală, modul de preparare a catalizatorului tip sulfovanadat diatomit (SVD). Se macină un amestec de diatomit şi ghips într-o moară cu bile, precum şi un amestec de V_2O_5 şi $KHSO_4$. După atingerea granulaţiei corespunzătoare pentru fiecare din amestecurile menţionate, cele două sorturi de materiale pulverulente se introduc într-un amestecător special, împreună cu o anumită cantitate de apă. Pasta rezultată se introduce într-o maşină de formare şi este adusă la granule cilindrice, sferice sau alte forme. Granulele brute de catalizator se usucă şi se calcinează la 673—773°K într-un cuptor rotativ.

Scanned with OKEN Scanner

Un catalizator trebuie să se prepare astăzi în diferite forme geometrice şi cu structuri poroase variate. În acest mod este posibilă alegerea formelor şi structurilor poroase pentru fiecare etaj al reactorului de contact.

1.2.5. Analiza procesului

1.2.5.1. Procesele de degajare şi transfer de căldură

1.2.5.1.1. Intervalul de temperatură în care lucrează catalizatorul de vanadiu

Limita inferioară de temperatură este marcată prin începerea unei reacţii dintre pentoxidul de vanadiu din catalizator şi componentele principale din faza gazoasă, cu formarea unui produs de reacţie inactiv şi anume, sulfatul de vanadil. Această reacţie este reprezentată prin ecuaţia :

$$V_2O_5 + SO_2 + SO_3 \rightleftarrows 2VOSO_4 \qquad (II.1.48)$$

Pentru a se determina valoarea limitei inferioare de temperatură, care diferă după sortul de catalizator de vanadiu, se trasează izoterme pe diagrama grad de transformare — timp pentru compoziţie constantă a fazei gazoase şi în condiţiile în care nu se manifestă influenţa proceselor de transfer. Din datele obţinute se calculează constanta vitezei de reacţie şi se plasează punctele obţinute în diagrama $\lg K - 1/T$.

În figura II.1.15 este reprezentată, după datele experimentale ale lui E. V. Gerburt şi colaboratori, o astfel de diagramă. Se constată că, la folosirea unei faze gazoase cu compoziţia corespunzătoare unui grad de transformare mai mare de 0,95, punctele experimentale se plasează între 653—873°K pe o singură dreaptă. Energia de activare corespunzătoare are valoarea de 83 600—104 500 J/mol. Limita inferioară de temperatură la

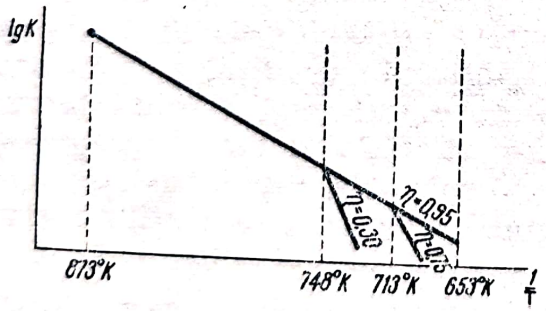


Fig. II.1.15 — Intervalul de temperatură în care lucrează catalizatorul de vanadiu.

care lucrează catalizatorul de vanadiu este, spre sfîrşitul procesului de oxidare, sub 673°K. Aceasta înseamnă că masa de contact de vanadiu permite, din punctul de vedere al echilibrului termodinamic, atingerea gradului de transformare al bioxidului de sulf egal cu unitatea.

La folosirea gazelor cu compoziţia corespunzătoare valorii de 0,75 a gradului de transformare, punctele experimentale nu se mai plasează pe o singură dreaptă, ci pe două segmente de dreaptă. Frîntura corespunză-

Scanned with OKEN Scanner

toare apare la 713°K. Energia de activare specifică celui de al doilea segment de dreaptă este de 167 200 — 209 000 J/mol. Aceasta înseamnă că, la compoziţia dată, temperatura de 713°K marchează începutul micşorării activităţii catalitice şi respectiv al distrugerii catalizatorului; această temperatură reprezintă tocmai limita inferioară de temperatură în condiţiile date. În cazul folosirii gazelor cu compoziţie corespunzătoare valorii de 0,30 frîntura apare la 748°K.

Valoarea limitei superioare de temperatură la care lucrează sortul de catalizator folosit în experienţele menţionate este de 873°K. Trecerea peste această limită duce de asemenea la scăderea activităţii şi la distrugerea catalizatorului. Cauzele sînt probabil, de această dată, multiple: reacţia dintre suport şi potasiu cu ieşirea acestuia din componentul activ, formarea vanadil-vanadaţilor, procese de recristalizare care au ca efect micşorarea porozităţii şi suprafeţei interne, volatilizarea şi antrenarea pentoxidului de vanadiu de către gaze. Variaţia valorii limitei superioare de la un sort la altul nu este mare. S-au preparat special sorturi de catalizatori care lucrează pînă la 923—943°K.

Faza gazoasă iniţială poate fi adusă în contact cu catalizatorul la o temperatură care se găseşte în interiorul intervalului de temperatură la care lucrează catalizatorul dat. Este totuşi necesar ca această temperatură să fie pe cît posibil mai apropiată de limita inferioară, fără însă ca eventualele perturbaţii să scoată sistemul din starea sa staţionară. Aceasta este temperatura de aprindere. Valoarea acesteia depinde de sortul de catalizator şi de compoziţia fazei gazoase. Variaţia valorii temperaturii de aprindere cu compoziţia fazei gazoase poate fi calculată; metoda de calcul este indicată în continuare.

Variaţia compoziţiei fazei gazoase determină modificarea limitei inferioare de temperatură şi viteza degajării căldurii în proces. Variaţia valorii temperaturii de aprindere ΔT se obţine însumînd variaţiile de temperatură determinate de cele două fenomene:

$$\Delta T = \Delta T_1 + \Delta T_2. \qquad \text{(II.1.49)}$$

Mărimea ΔT_1 se calculează prin intermediul constantei echilibrului reacţiei (III.1.48)

$$K_a = \frac{a^2_{VOSO_4}}{a_{V_2O_5} \cdot f_{SO_2} \cdot f_{SO_3}}. \qquad \text{(II.1.50)}$$

Pe baza condiţiilor la care funcţionează catalizatorul industrial de vanadiu, ecuaţia (II.1.50) poate fi scrisă sub forma:

$$K_p = \frac{1}{p_{SO_2} \cdot p_{SO_3}}.$$

Variaţia constantei de echilibru cu temperatura este exprimată prin intermediul cunoscutei ecuaţii a izobarei de reacţie:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta_R H}{RT^2}.$$

Datorită intervalului restrîns de variaţie a temperaturii, se efectuează integrarea presupunînd $\Delta_R H = ct$ şi temperatura medie (T_m).

$$\ln \frac{K_p}{K_p^{(1)}} = \frac{\Delta_R H}{R}\left(\frac{1}{T_{(1)}} - \frac{1}{T}\right) = \frac{\Delta_R H}{T_m^2}\left[T - T_{(1)}\right]$$

De aici:

$$\Delta T_{(1)} = \frac{RT_m^2}{\Delta_R H} \ln \frac{p_{SO_2} p_{SO_3}}{p_{SO_2}^{(1)} p_{SO_3}^{(1)}} \qquad \text{(II.1.51)}$$

Mărimea $\Delta T_{(2)}$ se calculează, după o metodă similară, prin intermediul constantei vitezei de reacţie. Pe baza ecuaţiei lui Arrhenius se poate scrie:

$$\ln \frac{K}{K_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_{(1)}} - \frac{1}{T}\right) = \frac{E}{RT_m^2}\left[T - T_{(1)}\right]. \qquad \text{(II.1.52)}$$

Calculul presupune firește desfăşurarea procesului după modelul macrocinetic transformare. În funcţie de compoziţie, acesta poate fi reprezentat prin ecuaţia cinetică completă, sau numai aceea corespunzătoare reacţiei directe. În acest ultim caz rezultă:

$$\bar{r}_{SO_3} = KC_{SO_2}^m C_{O_2}^n C_{SO_3}^l.$$

Ţinînd seama de această ecuaţie cinetică, relaţia (II.1.52), poate fi adusă la forma:

$$\Delta T_{(2)} = \frac{RT_m^2}{E} \ln \frac{p_{SO_2(1)}^m p_{O_2(1)}^n p_{SO_3(1)}^l}{p_{SO_2}^m p_{O_2}^n p_{SO_3}^l}. \qquad \text{(II.1.53)}$$

După calculul mărimilor $\Delta T_{(1)}$ şi $\Delta T_{(2)}$ se găseşte prin intermediul relaţiei (II.1.49) variaţia temperaturii de aprindere cu compoziţia gazelor pentru sortul de catalizator luat în consideraţie. Aceste calcule simplifică mult determinarea experimentală directă a temperaturilor de aprindere.

1.2.5.1.2. Temperatura optimă

Calculul analitic al temperaturilor optime înseamnă efectuarea operaţiilor corespunzătoare relaţiei (I.6.49) indicate în cadrul ingineriei proceselor chimice. Pentru ilustrarea acestui calcul se presupune desfăşurarea procesului de oxidare după modelul macrocinetic proces de transformare, reprezentat prin ecuaţia (II.1.31). În acest caz, notîndu-se cu (e) mărimile corespunzătoare temperaturii de echilibru şi cu (op) mărimile corespunzătoare temperaturii optime, se obţine:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{d\eta}{d\tau}\right)\right]_{P,\eta} = 0 = \frac{\partial K}{\partial T} - \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{K}{K_p}\right)\frac{100V^0}{n_T^0}\frac{\eta^2}{(1-\eta)^2(b-0{,}5a\eta)P}. \qquad \text{(II.1.54)}$$

Deoarece:

$$\frac{\partial K}{\partial T} = K_o e^{-\frac{E}{RT}} \cdot \frac{E}{RT^2}, \quad \frac{\partial K_p}{\partial T} = -K_{p_{(op)}} e^{\frac{\Delta_R H}{RT}} \cdot \frac{\Delta_R H}{RT^2},$$

rezultă:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{K}{K_p}\right) = \frac{K}{K_p} \cdot \frac{E - \Delta_R H}{RT^2},$$

și respectiv:

$$E - \frac{E - \Delta_R H}{K_{p_{(op)}}} \frac{100\, V^o}{n_T^o} \frac{\eta^e}{(1-\eta)^2(b - 0{,}5a\eta)\beta} = 0. \qquad \text{(II.1.55)}$$

Deoarece în condițiile echilibrului viteza de reacție este nulă, din ecuația (II.1.31) rezultă:

$$K_{p_{(e)}} = \frac{100\, V^o}{n_T^o} \frac{\eta^2}{(1-\eta)^2(b - 0{,}5a\eta)\beta}.$$

În acest caz ecuația (II.1.55) devine:

$$E - \frac{E - \Delta_R H}{K_{p_{(op)}}} \cdot K_{p_{(e)}} = 0,$$

sau:

$$\lg \frac{K_{p_{(e)}}}{K_{p_{(op)}}} = \lg \frac{E}{E - \Delta_R H}.$$

Deoarece se poate scrie:

$$\lg \frac{K_p}{K_{p_{(op)}}} = \int_{T_e}^{T_{op}} \frac{\mathrm{d} \lg K_p}{\mathrm{d}T} \cdot \mathrm{d}T = \int_{T_e}^{T_{op}} \frac{\Delta_R H}{2{,}3RT^2}\, \mathrm{d}T,$$

rezultă:

$$\frac{\Delta_R H}{2{,}3R} \frac{T_{op} - T_e}{T_e^2 + T_e(T_{op} - T_e)} = \lg \frac{E}{E - \Delta_R H},$$

și final:

$$T_{op} = \frac{T_e}{1 - \frac{2{,}3RT_e}{\Delta_R H} \lg \frac{E - \Delta_R H}{E}}. \qquad \text{(II.1.56)}$$

În figura II.1.16, sînt trasate curbe pe diagrama temperatură — $\mathrm{d}\eta/\mathrm{d}\tau$; fiecare curbă corespunde unui anumit grad de transformare a bioxidului de sulf la presiunea atmosferică. Această figură ilustrează metoda grafică de determinare a temperaturilor optime. Curba *Op* reprezintă curba tempera-

Scanned with OKEN Scanner

turilor optime (la valori ale gradului de transformare cuprinse în intervalul 0,70 — 0,96), iar curbele *1* şi *2* reprezintă curbe de aceeaşi fracţie din viteza optimă.

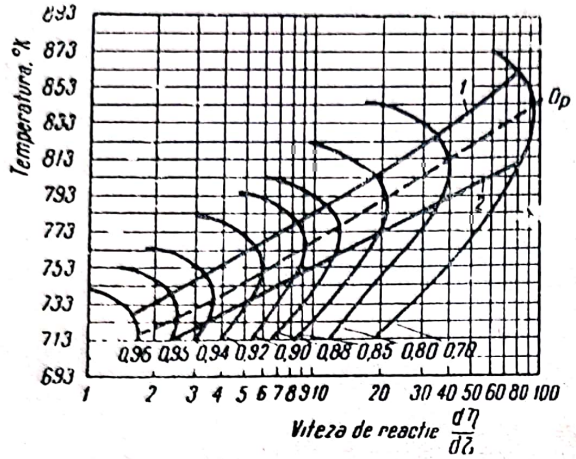


Fig. II.1.16 — Determinarea temperaturilor optime prin metoda grafică.

În tabelul II.1.10 sînt indicate, pentru exemplificare, valorile pe care le ia temperatura optimă la variaţia gradului de transformare a bioxidului de sulf, în condiţiile desfăşurării procesului după modelul macrocinetic proces de transformare pe un anumit catalizator. Valorile temperaturii optime scad

Tabelul II.1.10

$100 \cdot \eta$	60	70	80	90	96	98	99
T_{op}(°K)	873	845	810	765	722	691	662

continuu în procesul oxidării catalitice a bioxidului de sulf de la intrarea şi pînă la ieşirea gazelor din reactor. Reactorul în care se realizează o astfel de succesiune a valorilor temperaturilor optime are cea mai ridicată productivitate şi poate fi numit reactorul ideal pentru oxidarea catalitică a bioxidului de sulf. De fapt, pentru precizarea unui astfel de reactor trebuie să se indice şi modelul sau modelele macrocinetice după care trebuie să se desfăşoare procesul şi respectiv, după care trebuie calculate temperaturile optime.

1.2.5.1.3. Viteza necesară de eliminare a căldurii pentru a realiza regimul temperaturilor optime

Cantitatea de căldura care trebuie eliminată pentru a se realiza regimul temperaturilor optime [$d(\Delta H)$] poate fi împărţită în două: cantitatea de căldură care se degajă la temperatura optimă [$d(\Delta H_1)$] şi cantitatea de căl-

dură care trebuie eliminată pentru că la creşterea gradului de transformare temperatura optimă scade $[d(\Delta H_2)]$. Se poate aşa dar scrie:

$$d(\Delta H) = d(\Delta H_1)] + d(\Delta H_2). \qquad \text{(II. 1.57)}$$

Viteza de degajare a căldurii la temperatura optimă se exprimă prin intermediul ecuaţiei (I.2.97).

$$\frac{d(\Delta H_1)}{d\tau} = \left(\frac{\partial n_{SO_2}}{\partial \tau}\right)_{op}(-\Delta_R H) = n^o_{SO_2}\left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau_c}\right)_{op}(-\Delta_R H),$$

sau:

$$d(\Delta H_1) = V^o C^o_{SO_2}\left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau}\right)_{op}(-\Delta_R H)d\tau.$$

Cantitatea de căldură care trebuie eliminată pentru scăderea temperaturii gazului conform regimului de temperaturi optime se exprimă prin relaţia:

$$d(\Delta H_2) = -VC_V\left(\frac{\partial T}{\partial \tau_c}\right)_{op} d\tau,$$

sau:

$$d(\Delta H_2) = -V^o(1 + \alpha\eta)C_V\left(\frac{\partial T}{\partial \tau_c}\right)_{op} d\tau,$$

De aici:

$$d(\Delta H) = \left[C^o_{SO}\left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau_c}\right)_{op}(-\Delta_R H) - (1 + \alpha\eta)C_V\left(\frac{\partial T}{\partial \tau_c}\right)\right] V^o d\tau.$$

Deoarece

$$d\tau = \frac{dV_c}{V^o(1 + \alpha\eta)},$$

rezultă:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial V_c}\right)_{op} = \frac{1}{1 + \alpha\eta}\left(\frac{\partial \eta}{\partial \tau_c}\right)_{op}\left[C^o_{SO_2}(-\Delta_R H) - (1 + \alpha\eta)C_V\left(\frac{\partial T}{\partial \eta}\right)_{op}\right]. \qquad \text{(II.1.58)}$$

Pentru calculul cantităţii de căldură care trebuie eliminată din unitatea de volum de catalizator la desfăşurarea procesului după temperaturile optime, trebuie să se determine mărimile $(\partial\eta/\partial\tau_c)$ şi $(\partial T/\partial\eta)_{op}$. Mărimea $(\partial\eta/\partial\tau_c)_{op}$ se calculează dintr-o ecuaţie de tipul ecuaţiilor (II.1.31) sau (II.1.32); mărimea $(\partial T/\partial\eta)_{op}$ se poate calcula, de exemplu, prin construcţia curbei $T_{op}-\eta$ şi diferenţierea grafică. În figura II.1.17 s-a trasat după G. K. Boreskov curba (*1*) pe diagrama $(\partial(\Delta H)/\partial V_c)_{op} - \tau_c$ şi curba (*2*) $\eta - \tau_c$. Se constată că în primele secunde trebuie eliminată o cantitate foarte mare de căldură. În mod obişnuit nu se poate construi un schimbător de căldură care să asigure o astfel de viteză de eliminare a căldurii. Din această cauză, prima etapă din desfăşurarea procesului se conduce adiabatic sau aproape

Scanned with OKEN Scanner

adiabatic şi nu după regimul temperaturilor optime. Calculul arată totuşi că poate fi neglijată mărirea timpului de staţionare în această etapă în regimul adiabatic, faţă de cel al temperaturilor optime pentru aceleaşi condiţii. Aceasta se datoreşte faptului că în această etapă temperatura fiind mare şi viteza de reacţie este mare, precum şi faptului că, în conformi-

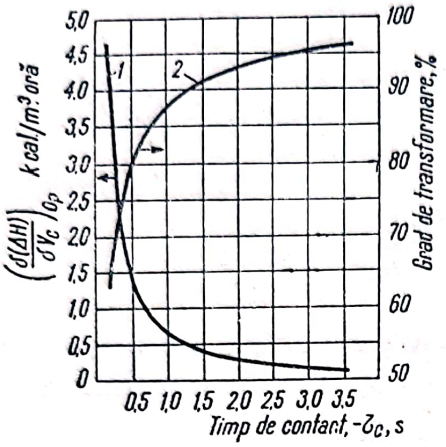


Fig. II.1.17 — Cantitatea de căldură care trebuie eliminată la diferite valori ale gradului de transformare.

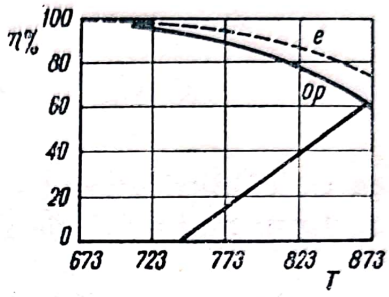


Fig. II.1.18 — Regimul termic realizabil.

tate cu tabelul II.1.10, temperatura optimă pentru grade de transformare mai mici de 0,60 depăşeşte limita superioară a intervalului de lucru al catalizatorului şi ca urmare nu poate fi atinsă.

Pe baza celor de mai sus se ajunge la concluzia că regimul termic, care poate fi realizat la scară industrială, corespunde iniţial regimului adiabatic şi apoi, prin eliminare de căldură, celui al temperaturilor optime. În figura II.1.18 s-a reprezentat pe diagrama grad de transformare — temperatură, curba de echilibru (e), adiabata şi de la punctul de intersecţie, curba temperaturilor optime (o_p).

1.2.5.2. Tipurile de reactoare

1.2.5.2.1. Clasificarea reactoarelor

Principalul criteriu de clasificare a reactoarelor necesare pentru realizarea procesului oxidării catalitice a bioxidului de sulf este cel al metodei de contact dintre faza gazoasă şi catalizator. Pe baza acestui criteriu se deosebesc reactoarele bazate pe stratul fix şi cele bazate pe stratul fluidizat. Ultimul tip de reactoare este puţin folosit în industria contemporană şi nu i se cunosc încă exact perspectivele de dezvoltare. Cel de al doilea criteriu principal de clasificare îl constituie regimul termic. Acest criteriu se aplică în cazul reactoarelor cu strat fix şi respectiv al celor cu strat fluidizat.

Scanned with OKEN Scanner

1.2.5.2.2. Reactoare cu strat fix

După modul de realizare al schimbului de căldură, acestea se grupează în: reactoare cu schimb intermediar şi cu schimb concomitent cu degajarea de căldură datorită oxidării bioxidului de sulf. După tipul schimbului de căldură se deosebesc reactoare cu schimb de căldură indirect şi direct. În primul caz purtătorul de căldură îl constituie gazele proaspete, care se preîncălzesc în vederea introducerii lor la temperatura de aprindere sau, în anumite condiţii, apa care este în legătură cu instalaţia de producere a aburului. În cel de al doilea caz, se amestecă gazele calde cu gaze proaspete reci; amestecarea cu aer nu a dat rezultate satisfăcătoare.

Reactoarele cu schimb de căldură concomitent cu oxidarea se folosesc mai rar şi în noile investiţii se preferă reactoarele cu schimb de căldură intermediar. În figura II.1.19 este reprezentat reactorul tipic pentru schimbul de căldură concomitent cu oxidarea. Un astfel de reactor este format dintr-un cilindru de fier bine izolat în exterior. La partea inferioară este prevăzut cu o placă de oţel, în care sînt mandrinate circa 240—300 ţevi de oţel. Fiecare ţeavă are o înălţime de 3 m şi pe 2/3 din înălţime un diametru de 102 mm, iar pe cealaltă treime 93 mm. În locul de îngustare al fiecărei ţevi se găseşte o placă perforată care serveşte drept suport masei de contact. Deasupra acestui suport se aşează un strat de cuarţ şi apoi granulele care umplu întreaga ţeavă. Regimul termic în acest tip de reactoare este reprezentat în schema din figura II.1.20. Se constată existenţa abaterilor destul de mari faţă de regimul temperaturilor optime ceea ce demonstrează că, în cazul reacţiilor puternic exoterme, este greu să se

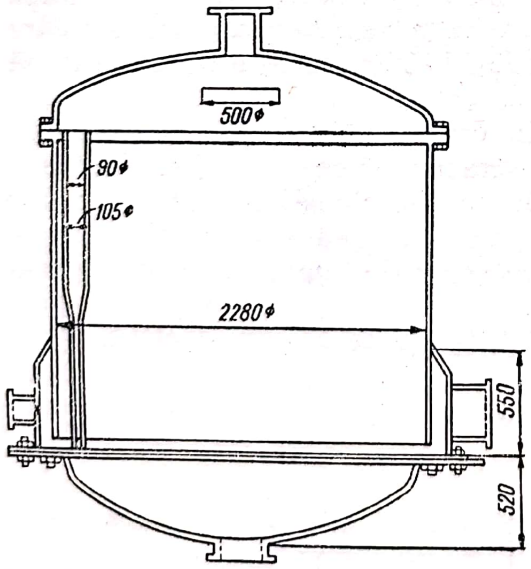


Fig. II.1.19 — Reactor cu schimb de căldură concomitent cu desfăşurarea procesului de oxidare.

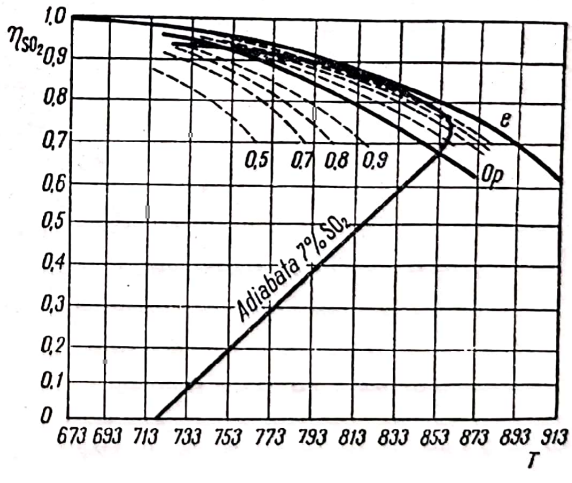


Fig. II.1.20 — Regimul termic în reactorul cu ţevi reprezentat pe diagrama η — T.

realizeze regimul temperaturilor optime chiar la folosirea reactoarelor cu construcţie destinată special acestui scop.

Reactoarele cu schimb de căldură intermediar au o construcţie mult mai simplă. Un astfel de reactor, aşa cum rezultă şi din figura II.1.21, este o coloană polietajată prin care gazele au o singură trecere. Stratul ocupă

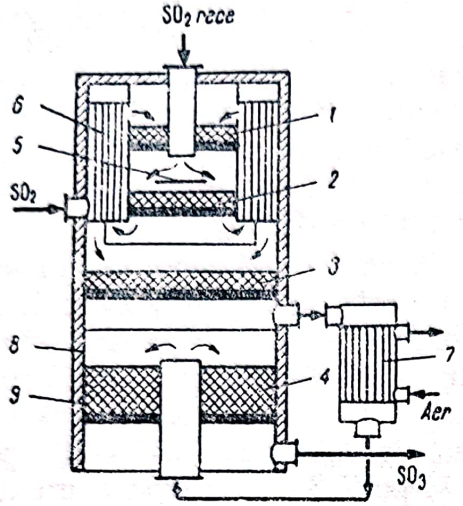


Fig. II.1.21 — Tip de reactor cu schimb de căldură intermediar.

1,2,3,4 — straturi de catalizator; *5* — dispozitiv de omogenizare a gazelor calde cu cele reci; *6* — schimbător de căldură inelar; *7* — schimbător de căldură exterior; *8* — manta exterioară; *9* — izolaţie.

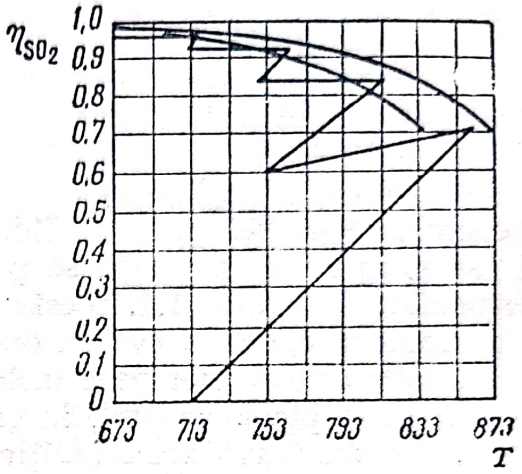


Fig. II.1.22 — Regimul termic în reactorul cu schimb de căldură intermediar. răcire directă după primul strat.

întreaga secţiune, catalizatorul fiind plasat pe un grătar. Funcţionarea reactorului poate fi uşor dedusă din figură. Se constată că răcirea după primul strat este directă şi anume, se face prin amestecarea gazelor care au ieşit din primul strat cu gaze proaspete reci. Răcirea intermediară după celelalte straturi este indirectă.

Mantaua reactorului se construieşte din fontă sau din oţel protejat cu aluminiu. Capacul şi pereţii de deasupra straturilor se căptuşesc cu sicromal. Pentru a reduce pierderile de căldură, reactoarele se izolează la exterior cu vată minerală. Pentru protejare şi pentru mărirea capacităţii termice a reactorului catalizatorul se aşează pe un strat de cuarţ de circa 50 mm şi este acoperit cu unul de circa 15 mm.

Funcţionarea reactorului din figura II.1.21 poate fi caracterizată prin diagrama $\eta - T$ redată în figura II.1.22.

1.2.5.2.3. Reactoare cu strat fluidizat

În prezent se efectuează în toată lumea încercări pentru a stabili condiţiile introducerii reactoarelor cu strat fluidizat în industria H_2SO_4. Experienţele se fac la scară de laborator, pilot, semiindustrială şi sub unele aspecte chiar la scară industrială. Părerile asupra eficacităţii unui astfel de reactor, în

comparaţie cu cel în strat fix, sînt încă contradictorii. Se concretizează, însă, tot mai mult avantajele acestor reactoare la folosirea gazelor concentrate în bioxid de sulf. Se acumulează continuu date care indică posibilitatea trecerii într-un viitor apropiat, către introducerea reactoarelor în strat fluidizat şi la oxidarea catalitică a bioxidului de sulf. Această situaţie impune cunoaşterea principalelor probleme ale acestor reactoare şi intensificarea preocupărilor în această direcţie. Stratul fluidizat de catalizator permite în primul rînd, folosirea granulelor de catalizator mai mici decît în stratul fix. Aceasta duce, aşa după cum s-a arătat la creşterea suprafeţei interne utile şi ca urmare, la creşterea vitezei de reacţie.

Întrucît căderea de presiune în stratul fluidizat nu depinde de dimensiunile granulelor, alegerea acestora este funcţie numai de cinetica oxidării. Datele experimentale de pînă acum recomandă, ca optime, granulele cu dimensiuni de ordinul a 1—1,5 mm. Micşorarea dimensiunilor de la 3—6 mm la 1—1,5 mm duce, conform datelor experimentale, la mărirea gradului de utilizare a suprafeţei interne de 2—3 ori. Această mărire este funcţie de natura catalizatorului, structura sa poroasă şi domeniul de desfăşurare a reacţiei. Pe măsura creşterii gradului de transformare, avantajul micşorării granulelor scade.

În acelaşi timp, amestecarea caracteristică stratului fluidizat influenţează negativ viteza de reacţie.

Datorită acestor cauze, reactorul trebuie prevăzut cu mai multe straturi. Numărul acestora variază în special cu compoziţia iniţială a gazelor. Pentru gaze, obişnuite cu 7% SO_2 este suficient un număr de 3—4 straturi. Intensitatea transferului de căldură specifică stratului fluidizat constituie un avantaj important şi pentru oxidarea catalitică a SO_2.

În reactorul cu strat fluidizat, spre deosebire de cel cu strat fix, se pot evita fenomenele de supraîncălzire a granulelor, de stingere a catalizatorului aşezat aproape de suprafaţa de schimb, de neuniformitate în distribuţia temperaturii pe secţiune. De asemenea, se micşorează suprafaţa de schimb de căldură şi se pot folosi gaze mai concentrate în SO_2. Pentru răcire, se pot folosi aceleaşi metode ca la reactoarele etajate cu strat fix. De această dată, schimbătoarele de căldură se introduc în strat şi nu între straturi.

În cazul folosirii gazelor obişnuite, primul strat, aşa cum se indică în fig. II.1.23 (*1*), poate funcţiona în condiţii adiabatice. În celelalte straturi se elimină căldura în concordanţă cu regimul optim de temperatură. Eliminarea căldurii se realizează prin intermediul unui lichid de răcire. Reactorul (*2*) din figura II.1.23 corespunde răcirii cu aer. Stratul fluidizat uşurează radical folosirea acestei metode de răcire; amestecarea gazelor este intensă, iar diluarea mai mică.

Temperatura gazelor la intrarea în primul strat fluidizat se determină, aşa după cum s-a mai arătat, nu ca temperatură de aprindere, ci din bilanţul termic. Ea este funcţie de compoziţia gazelor, de temperatura stratului şi de gradul de oxidare atins în strat. Astfel, pentru 7% SO_2, $\eta = 0{,}8$ şi temperatura de 773°K în strat, temperatura iniţială a gazelor introduse este de 633°K. Cu creşterea concentraţiei bioxidului de sulf, temperatura

Scanned with OKEN Scanner

inițială scade și mai mult. Aceasta permite, așadar, introducerea gazelor reci în reactorul cu strat fluidizat și răcirea cu apă.

În același timp reactorul permite folosirea gazelor cu pînă la 30% SO_2. Pe această bază se pot realiza reactoare cu o productivitate mărită față de cele în strat fix. Experiențele la scară semiindustrială au dovedit posibilitatea realizării unor economii importante. Prin compararea indicilor tehnico-

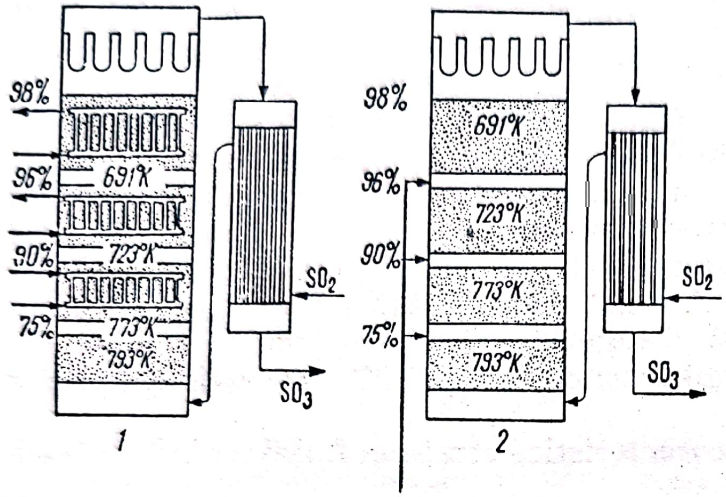


Fig. II.1.23 — Tipuri de reactoare cu strat fluidizat.

1 — reactor cu răcire concomitentă indirectă în straturile doi, trei și patru; *2* — reactor cu răcire intermediară directă

economici principali s-a stabilit eficiența economică superioară a reactorului cu strat fluidizat. Prin mărirea concentrației la 11% SO_2 se micșorează investițiile, cheltuielile de exploatare în instalație în timp ce productivitatea acesteia, crește de aproximativ 1,58 ori. Deși în reactorul cu strat fluidizat există posibilitatea micșorării consumului de catalizator de 5—6 ori, totuși pierderile de catalizator constituie încă unul dintre principalele dezavantaje. Actualii catalizatori au o mică rezistență mecanică, se macină repede, și particulele fine sînt ușor antrenate de gaze. După unele date experimentale pierderile pot atinge 4—7% pe lună. Această situație a impus intensificarea cercetărilor pentru creșterea rezistenței mecanice și respectiv, pentru prepararea catalizatorilor speciali pentru stratul fluidizat. În experiențele efectuate nu s-au constatat modificări în activitatea catalizatorilor folosiți. Reactorii cu strat fluidizat au o construcție mai simplă și în același timp automatizarea lor este mai ușoară. În figura II.1.24 se indică schema reglării regimului de temperatură într-un reactor (*1*) cu strat fluidizat pentru oxidarea bioxidului de sulf. Regimul de temperatură din primul strat se menține automat, datorită reglării alimentării cu gaze reci prin conducta de derivație, care ocolește schimbătorul de căldură (*2*). Datorită transferului de căldură cu viteză mare, în fiecare strat are loc egalizarea temperaturii și de aceea, ca sesizor poate servi un termocuplu introdus în strat.

În schema din figura II.1.24 aparatele de măsură a temperaturilor sînt notate cu (*3*), (*6*), (*9*), iar regulatoarele de temperatură cu (*4*), (*7*) și (*10*). Semnalul de la termocuplul primului strat se transmite ventilului (*5*) prin

regulatorul de temperatură (*4*). În al doilea strat temperatura se reglează cu ajutorul apei introduse în răcitor, iar în straturile următoare, care au un conținut redus de oxigen, prin cantitatea de aer refulat sub grătar. În acest caz, semnalele se emit de la termocuplurile (*6*) și (*9*) prin regulatorul de temperatură (*7*) și (*10*) spre supapa (*8*) sau vana (*11*).

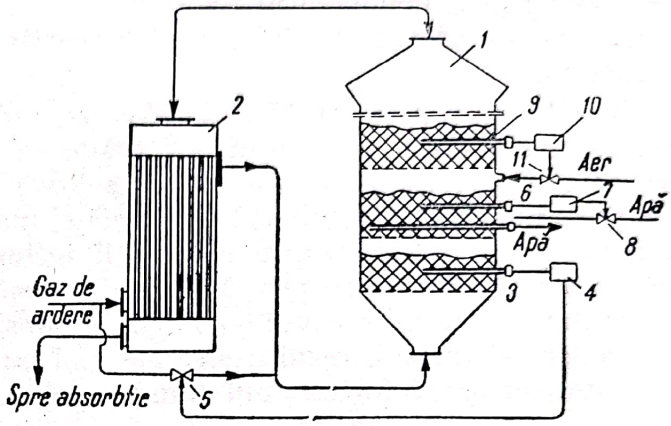


Fig. II.1.24 — Schema de reglare automată a reactorului cu strat fluidizat.

1 — reactor; *2* — schimbător de căldură; *3,6,9* — termocupluri; *4,7,10* — regulatoare de temperatură; *5* — robinet; *8* — supapă; *11* — vană.

1.2.5.3. Structura poroasă optimă a granulei și structura optimă a stratului

În procesul oxidării catalitice a bioxidului de sulf, ca și în cazul oricărui proces de contact în care se folosesc granule poroase, trebuie să se asigure structura poroasă optimă a granulei. Măsurile și calculele efectuate pînă în prezent pentru determinarea porozității optime arată că și în cazul oxidării bioxidului de sulf, granula de catalizator cu porii fini este mai eficientă decît aceea cu porii mari.

Este necesară determinarea porozității optime, pentru fiecare din etajele reactorului, în condițiile locale date. Calea cea mai probabilă este experimentarea directă însoțită de calcule. Măsuri de porozitate, de distribuție a mărimii porilor, calculul gradului de utilizare a suprafeței interne și verificarea pe fiecare etaj al reactorului industrial a valorii calculate, stabilirea posibilităților pentru îmbunătățirea porozității sînt operații care trebuie efectuate practic în orice linie tehnologică existentă.

Aspectele contradictorii care impun structura optimă a stratului sînt aceleași, ca la oricare din procesele de contact și anume: micșorarea granulelor are ca efect mărirea gradului de utilizare a suprafeței interne dar și a căderii de presiune în strat. Structura optimă este diferită în stratul fix și în stratul fluidizat, deoarece hidrodinamica lor este deosebită. Stratul fluidizat, putînd folosi granule mici de catalizator, prezintă avantaj față de stratul fix.

Căderea de presiune în stratul fix de catalizator de vanadiu se poate exprima, prin intermediul uneia dintre ecuațiile existente ale căderii

de presiune într-un strat granular. Aşa de exemplu se poate folosi ecuaţia:

$$\Delta P = f \frac{S_e}{\varepsilon^3} \cdot \frac{w_f^2}{2g} \gamma H,$$

în care: f este coeficientul de frecare; S_e — suprafaţa exterioară a granulei; w_f — viteza fictivă; ε — porozitatea stratului şi H — înălţimea stratului.

O astfel de ecuaţie arată că la $H = ct$, căderea de presiune creşte cu mărirea vitezei liniare a gazului, cu scăderea porozităţii stratului şi mărirea suprafeţei exterioare a granulelor solide; pentru H şi $W_f = ct$, căderea de presiune este determinată de forma şi mărimea granulelor de catalizator. Calcule preliminare asupra aprecierii influenţei acestor factori au arătat, că prin modificări corespunzătoare ale acestora, s-ar putea mări activitatea stratului cu aproximativ 30—50%. Se consideră în prezent că, din punctul de vedere al formei, rezultatele cele mai bune se obţin la folosirea granulei de catalizator sub forma unui cilindru gol, respectiv a unei macaroane.

1.2.5.4. Compoziţia fazei gazoase

Faza gazoasă iniţială se reprezintă, conform ecuaţiei II.1.16, prin simbolul $[SO_2 + O_2 + A'']_g$. Compoziţia acestei faze poate varia în limite largi, în funcţie de modul de obţinere — de la faza fără inerte $[SO_2+O_2]_g$ la faza cu cantitate mare de inerte, în special azot, $[SO_2 + O_2 + N_2]_g$ de la raporturi mici $n^o_{SO_2}/n^o_{O_2}$ la raporturi mari. Folosirea fazei fără inerte presupune amestecarea bioxidului de sulf şi a oxigenului pur. O astfel de metodă de obţinere nu este în prezent economică şi de aceea nu se ia în consideraţie. Metoda larg folosită şi economică de obţinere este aceea bazată pe arderea sulfului, din materia primă cu sulf, prin intermediul oxigenului din aer şi purificarea fazei gazoase rezultate.

Există şi în ceea ce priveşte concentraţia bioxidului de sulf dintr-o astfel de fază, aspecte contradictorii care impun determinarea concentraţiei optime. Din relaţia productivităţii

$$\pi = V^o_\tau C^o_{SO_2} \eta_f,$$

se constată că influenţa mărimii $C^o_{SO_2}$ asupra productivităţii este contradictorie; cu creşterea concentraţiei bioxidului de sulf se măreşte, la V^o_τ, $\eta_f = ct$ productivitatea şi, conform relaţiei

$$V^o_\tau = \frac{n^o_{SO_2}}{C^o_{SO_2 \tau}},$$

se micşorează debitul la productivitate constantă. Pentru calculul concentraţiei optime a bioxidului de sulf se scrie ecuaţia productivităţii şi căderii de presiune prin strat sub formele:

$$w = \frac{V_\tau^o}{S} = \frac{\pi}{SC^o_{O_2}\eta_f},$$

$$\Delta P = 675\, w^{1,7}\gamma H.$$

Ţinînd seama că:

$$w = \frac{H}{\tau},$$

se poate scrie:

$$w = \frac{\pi}{SC^o_{SO_2}\eta_f} = \left(\frac{\Delta P}{675\gamma\tau}\right)^{1/1,7} = \left(\frac{\Delta P}{B_1\tau}\right)^{1/1,7}.$$

De aici:

$$\pi = \frac{SC^o_{SO_2}\eta_f \Delta P^{0,37}}{B \cdot \tau^{0,37}} = \frac{K}{\tau^{0,37}} C^o_{SO_2}. \qquad \text{(II.1.59)}$$

Prin intermediul acestei ecuaţii, pentru un anumit grad de transformare final şi calculînd mărimea τ din ecuaţia cinetică, se obţin datele asupra variaţiei productivităţii în funcţie de concentraţia bioxidului de sulf. Valorile productivităţii trebuie să treacă, conform celor menţionate, printr-un maxim. Concentraţia bioxidului de sulf corespunzătoare acestui maxim este aceea optimă. În figura II. 1. 25 construită după G. K. Boreskov, sînt reprezentate rezultatele calculului la desfăşurarea procesului după regimul temperaturilor optime şi la folosirea gazelor sulfuroase de la prăjirea piritei. Conform cu datele din această figură, concentraţia optimă este de aproximativ 6,8% SO_2. Dacă variază compoziţia materiei prime cu sulf se modifică această valoare. Astfel, după datele aceluiaşi autor, la arderea sulfului concentraţia optimă ajunge la 8,2% SO_2, datorită unui consum mai mic de oxigen la prăjire. Dacă s-ar folosi gaze obţinute prin amestecarea bioxidului de sulf pur cu aerul, concentraţia optimă ar ajunge la 14,0% SO_2; la folosirea aerului îmbogăţit cu oxigen concentraţia optimă creşte şi mai mult.

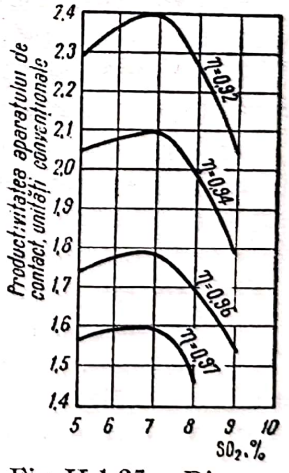


Fig. II.1.25 — Diagrama productivitate — concentraţie iniţială în bioxid de sulf pentru diferite valori ale gradului de transformare final şi regim termic optim.

Pentru precizarea concentraţiei optime este necesar să se compare şi economia realizată la creşterea productivităţii tuturor aparatelor liniei cu cheltuielile suplimentare determinate de creşterea volumului

catalizatorului. În figura II.1.26, este reprezentată, pentru ilustrare, diagrama preţ-concentraţia bioxidului de sulf, curba *1* reprezintă economia realizată la creşterea concentraţiei, curba *2* cheltuielile suplimentare, la creşterea volumului de catalizator şi curba *3* schimbarea totală a preţului la modificarea concentraţiei. Minimul acestei curbe concretizează valoarea concentraţiei optime la aproximativ 7% SO_2. Aceste valori nu pot fi absolutizate; în alte condiţii valorile pot fi diferite. Pentru conducerea raţională a procesului, este necesar să se calculeze valoarea optimă, de fiecare dată, în funcţie de condiţiile locale.

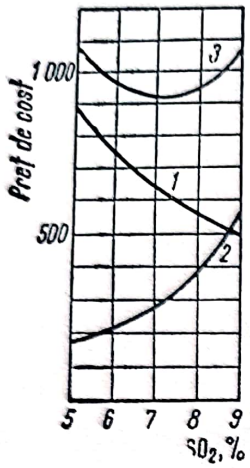


Fig. II.1.26. — Diagrama preţ de cost — concentraţia SO_2.

Este de asemenea necesar, ca într-o instalaţie dată să se determine şi valoarea optimă a gradului final de transformare a bioxidului de sulf. Această valoare depinde, dacă se presupune realizarea procesului după curba temperaturilor optime, numai de durata reală de contact. Dacă această durată este suficient de mare se poate ajunge, aşa după cum s-a arătat, la o transformare practic totală a SO_2. Mărimea respectivă a duratei este în funcţie firească, de viteza procesului global. Dacă se compară, pentru o aceeaşi viteză globală, duratele de atingere a diferitelor grade de transformare, se constată că la creşterea gradelor finale de transformare se măreşte rapid şi durata necesară de contact. Aceasta înseamnă şi creşterea rapidă a volumului de catalizator necesar. Pe această bază, luînd în consideraţie gradele de transformare mai mari de 95%, se compară preţul catalizatorului şi energiei cu preţul acidului obţinut.

În urma acestei comparaţii se stabileşte valoarea optimă a gradului final de transformare. B o r e s k o v stabileşte pentru catalizatorul BAV şi în condiţiile desfăşurării procesului numai în domeniul cinetic, valoarea de 97,5—98%. Această valoare depinde însă, chiar în condiţiile menţionate, de calitatea masei de contact.

În aparatele industriale de contact, procesul nu se desfăşoară însă după curba temperaturilor optime. O astfel de desfăşurare poate fi totuşi realizată asigurîndu-se schimbul de căldură concomitent cu efectuarea oxidării finale a SO_2. Din motive uşor de înţeles, această posibilitate nu este folosită în reactoarele existente.

În reactoarele cu straturi, gradul final de transformare depinde de numărul straturilor. Pentru realizarea aceluiaşi grad final de transformare, numărul straturilor este mai mic cu cît temperatura iniţială (T_i) este mai mare; volumul total de catalizator creşte însă cu scăderea numărului de straturi. Pentru temperatura iniţială de 693°K, aşa după cum se indică în figura II.1.27, sînt necesare şapte straturi pentru a atinge gradul final de transformare de 0,957, în timp ce pentru valoarea de 713°K sînt necesare numai cinci straturi pentru a atinge acelaşi grad final de transformare.

Pentru un reactor cu acelaşi număr de straturi, valoarea gradului final de transformare depinde nu numai de viteza procesului, respectiv de volu-

mul masei de contact, ci şi de temperaturile de aprindere specifice catalizatorului folosit, precum şi de compoziţia fazei gazoase.

Întrepătrunderea diferiţilor factori complică mult calculul. În ultima vreme s-au folosit calculatoarele electronice pentru corectarea amănunţită a variaţiei gradului final de transformare. Pe această bază s-a ajuns la con-

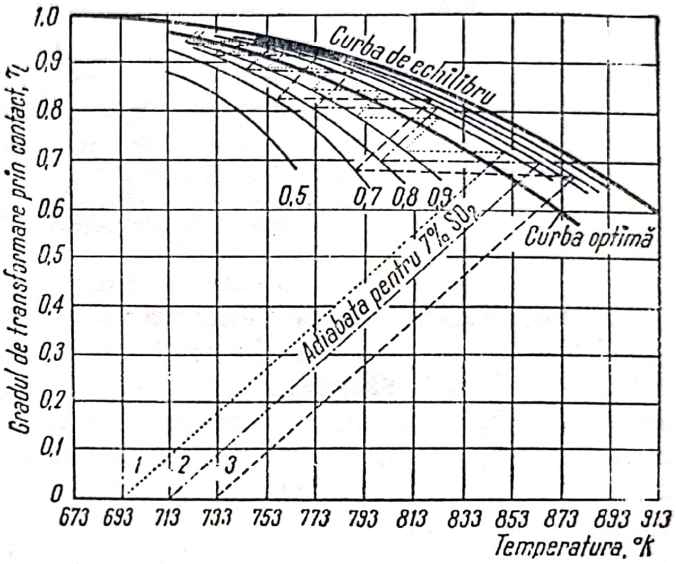


Fig. II.1.27 — Schema dependenţei între numărul de straturi şi temperatura de aprindere.
1 — $T_0 = 693°K$;
2 — $T_0 = 713°K$;
3 — $T_0 = 733°K$.

cluzia că există posibilităţi de creştere a gradului final de transformare, fără a mări numărul de straturi. O astfel de posibilitate este folosirea unui catalizator special cu temperaturi de aprindere mai mici la ultimele treceri ale gazului şi în acelaşi timp, mai activ sau în cantitate mai mare.

Din ecuaţia II.1.34, se deduce şi posibilitatea creşterii gradului de transformare prin modificarea intermediară a compoziţiei fazei gazoase. Una dintre căile de acţionare asupra compoziţiei fazei gazoase este absorbţia trioxidului de sulf între treptele de oxidare. Eficacitatea economică a unui astfel de mod de lucru a fost evidenţiată în cadrul instalaţiei B a y e r de la Leverkusen şi s-a elaborat un nou procedeu de oxidare cu absorbţie intermediară. Gazele sulfuroase cu 12% SO_2 sînt introduse într-o instalaţie obişnuită de contact, în care se realizează un grad de transformare de pînă la 90%. Înainte de a intra în stratul al patrulea, gazul trece printr-un schimbător de căldură în care este răcit la aproximativ 463°K, prin absorbitor intermediar şi un schimbător de căldură în care se reîncălzeşte la 683°K cum se constată în figura II.1.28. Gazele care părăsesc ultimul strat sînt răcite şi absorbite obişnuit. În acest mod se realizează un grad final de transformare a SO_2 de 99,5%. Se arată că într-o astfel de instalaţie, costurile de investiţii şi de exploatare sînt aproape aceleaşi ca într-o instalaţie obişnuită. O altă cale posibilă este aceea a creşterii raportului O_2/SO_2 prin adăugarea de aer sau aer îmbogăţit cu oxigen. Ea este însă legată, pe de o parte de preţul oxigenului şi pe de altă parte de stabilirea locului de introducere a aerului, fără ca să se ajungă la instalaţii cu dimensiuni prea mari.

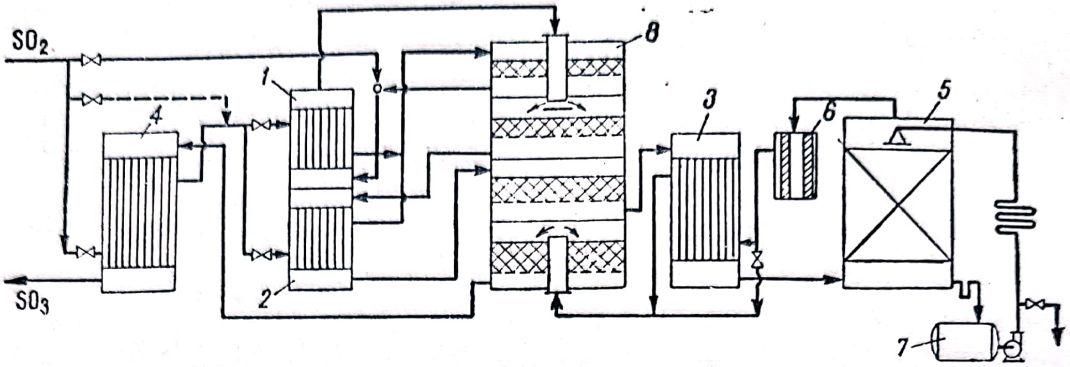


Fig. II.1.28 — Schema procedeului de dublă cataliză.
1,2,3,4 — schimbătoare de căldură; *5* — turn pentru absorţia trioxidului de sulf; *6* — filtru de ceaţă; *7* — colector de acid sulfuric; *8* — reactor de conversie.

În fine, există şi o cale indirectă ; nu se fac modificări în reactorul oxidării catalitice ci, se face apel la unul sau altul dintre procedeele de recuperare a SO_2 din gazele sărace. Dintre acestea, în cazul fabricilor de acid sulfuric amplasate în uzinele producătoare de îngrăşăminte complexe, se pot folosi cu eficienţă, în funcţie de condiţiile locale, procedeele bazate pe absorbţie în soluţie amoniacală şi descompunerea bisulfitului cu acid fosforic. Se obţine o fază gazoasă cu 10—15% SO_2 şi o soluţie de fosfat de amoniu. În locul acidului fosforic se poate fireşte folosi acidul sulfuric sau acidul azotic.

1.2.5.5. Presiunea

Procesul de oxidare catalitică a bioxidului de sulf se realizează astăzi, a o presiune apropiată de cea atmosferică. Folosirea presiunilor ridicate prezintă interes deoarece permite intensificarea procesului. Prin creşterea presiunii creşte gradul de transformare la echilibru, se modifică regimul temperaturilor optime şi ca efect creşte valoarea constantei vitezei de reacţie, se măreşte cantitatea de gaze prelucrate în acelaşi timp spaţial.

1.2.5.6. Optimizarea procesului în reactoarele etajate

Stabilirea regimului optim în reactoarele industriale moderne este o problemă rezolvabilă. În acest scop, pe baza datelor indicate mai sus, se stabileşte tipul de reactor, catalizatorul, forma şi dimensiunile granulelor, compoziţia gazelor la intrare, temperatura de intrare în primul strat, gradul de transformare final, rezistenţa hidraulică şi productivitatea aparatului. Odată stabilite aceste mărimi se trece apoi, în cazul reactoarelor etajate la determinarea temperaturilor şi gradelor de transformare la intrarea şi ieşirea din fiecare strat, a duratelor de contact, precum şi a numărului de straturi. Problema de optimizare corespunzătoare este determinarea grupu-

rilor de valori ale gradului de transformare, temperaturii şi duratei de contact pentru fiecare strat, astfel încît volumul total de catalizator să fie minim.

Procesul oxidării catalitice a bioxidului de sulf, a cărei desfăşurare are loc într-un reactor cu straturi adiabatice şi răcire intermediară indirectă, este descris printr-un sistem de ecuaţii, al căror număr este egal cu cel al variabilelor care trebuie luate în consideraţie. Dacă numărul de straturi este n şi se fixează parametrii menţionaţi mai sus, numărul de variabile care trebuie luate în consideraţie este de $5n - 2$ şi anume: n temperaturi de intrare, n temperaturi de ieşire, n grade de transformare la intrare, $(n - 1)$ grade de transformare la ieşire şi n durate de contact. Prin referire la stratul m, în conformitate cu schema reactorului etajat din figura II.1.29 *a*, cele $5n - 2$ ecuaţii sînt următoarele:

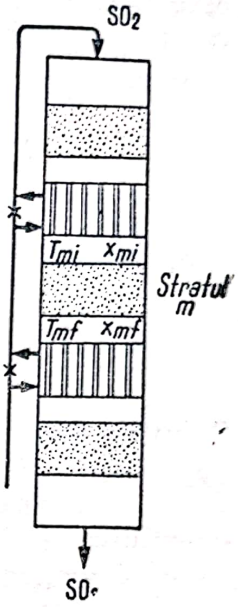


Fig. II.1.29 — Schema de principiu a reactorului etajat.

1) *n ecuaţii care reprezintă descrierea matematică a proceselor schimbării de masă în fiecare din cele n straturi.* În cazul cînd procesul se desfăşoară după modelul macrocinetic proces de transformare şi ecuaţia bilanţului bioxidului de sulf corespunde reactorului cu deplasare ideală a fazei gazoase, notînd parametrii de intrare în stratul m cu indicativul $\ldots \frac{i}{m}$ şi parametrii de ieşire cu $\ldots \frac{f}{m}$, ecuaţia stratului m poate fi scrisă sub forma:

$$\tau_m = \frac{1}{K} \int_{\eta_m^i}^{\eta_m^f} \left(\frac{\eta}{\eta^e - \eta}\right)^{0,8} \frac{2a}{2b - a\eta} \cdot \frac{T}{273} \, d\eta \qquad \text{(II.1.60)}$$

2) *n ecuaţii care reprezintă bilanţul termic în fiecare din cele n straturi.* Deoarece procesul se desfăşoară în strat adiabatic, ecuaţia adiabatei în stratul m are forma:

$$T_m^f - T_m^i = A(\eta_m^f - \eta_m^i) \qquad \text{(II.1.61)}$$

3) *$(n - 1)$ ecuaţii care exprimă egalitatea dintre gradul de transformare al bioxidului de sulf la ieşirea dintr-un strat şi gradul de transformare al aceluiaşi component la intrarea în stratul următor,* în reactorul cu răcire intermediară indirectă:

$$\eta_{m-1}^f = \eta_m^i \qquad \text{(II.1.62)}$$

Problema de optimizare menţionată constă în minimalizarea duratei de contact în fiecare strat şi în întreg reactorul. Deoarece se poate lua în consideraţie relaţia funcţională:

$$\tau_m = f(\eta_m^i, \eta_m^f, T_m^i)$$

este posibilă găsirea extremului prin diferenţierea şi egalarea rezultatului cu zero, obţinîndu-se ecuaţiile:

4) $(n-1)$ *ecuaţii de tipul*:

$$\frac{\partial \tau_m}{\partial \eta_m^f} + \frac{\partial \tau_{m+1}}{\partial \eta_m^f} = 0 \qquad \text{(II.1.63)}$$

5) $(n-1)$ *ecuaţii de tipul*:

$$\frac{\partial \tau_m}{\partial T_m^i} = 0. \qquad \text{(II.1.64)}$$

Soluţiile sistemului pot fi găsite prin metode analitice, cu ajutorul maşinilor de calcul, cît şi prin intermediul unei metode grafice elaborată de G K. Boreskov. În tabelul II.1.11 se dau, pentru exemplificare, rezultatele calculului, publicate de M. G. Slinko şi V. S. Bescov, în cazul folosirii gazelor cu 7,5% SO_2, 10,2% O_2 şi 82,3% N_2 şi a catalizatorului BAV (pentru care, conform relaţiei $K = K_0 e^{-E/RT}$, $K_0 = 3{,}7 \cdot 10^6\ s^{-1}$ şi $E = 90\,288$ J/mol); autorii au considerat apoi că gradul de utilizare a suprafeţei interioare este diferit de 1 şi într-un reactor cu patru etaje are respectiv valorile: $\zeta_1 = 0{,}50$; $\zeta_2 = 0{,}70$; $\zeta_3 = 0{,}90$ şi $\zeta_4 = 0{,}95$.

Tabelul II.1.11

Strat	T_m^i (°K)	T_m^f (°K)	η_m^f	τ_m, s
1	713	866	0,720	0,432
2	740	779	0,905	1,365
3	711	724	0,964	2,745
4	679	683	0,985	4,674
				$\tau_T = 9{,}216$ s.

Procesul oxidării catalitice a bioxidului de sulf, a cărui desfăşurare are loc într-un reactor cu straturi adiabatice şi răcire intermediară cu gaze reci după primul strat şi răcire intermediară indirectă după celelalte straturi, conform schiţei din figura II.1.22, este descris matematic printr-un sistem de ecuaţii care diferă relativ puţin faţă de cel indicat mai sus. De această dată, sistemul de ecuaţii este reprezentat prin:

1) *n ecuaţii de tipul (II.1.60)*;
2) *n ecuaţii de tipul (II.1.61)*;
3) *(n — 2) ecuaţii de tipul (II.1.62)*;
4) *O ecuaţie de tipul*:

$$\beta \eta_1^f = \eta_2^i; \qquad \text{(II.1.65)}$$

5) *O ecuație de tipul:*

$$T_2^i = T_{gp} + \beta(T_1^f - T_{gp}); \qquad \text{(II.1.66)}$$

6) *(n — 2) ecuații de tipul* (II.1.63);

7) *O ecuație de tipul:*

$$\beta \frac{\partial \tau_1}{\partial \eta_1^f} + \frac{\partial \tau_2}{\partial \eta_1^f} = 0; \qquad \text{(II.1.67)}$$

8) *n — 2 ecuații de tipul* (II.1.64);

9) *O ecuație de tipul:*

$$\tau_1 + \frac{\partial \tau_2}{\partial \beta} = 0. \qquad \text{(II.1.68)}$$

T_{gp} înseamnă temperatura gazelor proaspete introduse după primul strat. Semnificația mărimii β este dată prin relațiile de mai jos. La intrarea în stratul al doilea este valabilă ecuația de bilanț:

$$\eta_{SO_2}^{gp} + \eta_{SO_2}^{1f} = \eta_{SO_2}^{2i}. \qquad \text{(II.1.69)}$$

Deoarece gradul de transformare al bioxidului de sulf pentru întreaga cantitate de bioxid de sulf ce pătrunde în stratul al doilea este η_{2i}, se poate scrie:

$$n_{SO_2}^o - n_{SO_2}^o \eta_{2i} = n_{SO_2}^{2i}. \qquad \text{(II.1.70)}$$

În același timp

$$n_{SO_2}^{1f} = n_{SO_2}^{1i} - n_{SO_2}^{1i} \eta_1^f. \qquad \text{(II.1.71)}$$

De aici:

$$n_{SO_2}^o \eta_{2i} = n_{SO_2}^{1i} \eta_{1f},$$

și

$$\beta = \frac{\eta_2^i}{\eta_1^f} = \frac{n_{SO_2}^{1i}}{n_{SO_2}^o}, \qquad \text{(II.1.72)}$$

$$n_{SO_2}^o = n_{SO_2}^{1i} + n_{SO_2}^{gp}; \quad n_{SO_2}^{1i} = v_\tau^{1i} C_{SO_2}^{1i}; \quad n_{SO_2}^{gp} = V_\tau^{gp} C_{SO_2}^{gp}.$$

În tabelul II.1.12 se dau rezultatele calculului în cazul folosirii gazelor cu 7,5% SO_2, 10,2% O_2 și 82,3% N_2 catalizator BAV și următoarele valori

Scanned with OKEN Scanner

ale gradului de utilizare a suprafeței interne pe cinci straturi: $\zeta_1 = 0{,}50$; $\zeta_2 = 0{,}70$; $\zeta_3 = 0{,}70$; $\zeta_4 = \zeta_5 = 0{,}95$.

Tabelul II.1.12

Strat	T^i_m (°K)	T^f_m (°K)	η^f_m	τ_m (s)	β
1	713	848	0,636	0,267	0,820
2	786	841	0,782	0,380	—
3	748	775	0,910	1,061	—
4	718	726	0,950	1,874	—
5	688	694	0,980	2,879	—
				$\tau_T = 6{,}413$s	

1.2.5.7. Reglarea automată a reactorului etajat

Prin analiza sistemului de ecuații care descriu desfășurarea optimă a procesului oxidării catalitice a bioxidului de sulf, se ajunge la concluzia că regimul optim se poate menține prin reglarea automată a concentrației bioxidului de sulf și a temperaturii gazelor la intrarea în reactor, cît și a diferenței de temperatură $\Delta T_m = T^f_m - T^i_m$ în fiecare strat.

În figura II.1.30, este indicată o schemă pentru reglarea concomitentă a temperaturii (T_i) și a concentrației ($C^o_{SO_2}$) gazelor inițiale. Reglarea tempe-

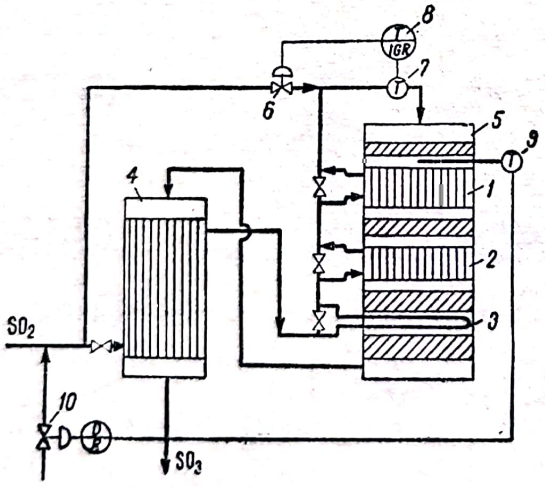


Fig. II.1.30 — Schema reglării concomitente a $C^o_{SO_2}$ și T_i

1,2,3,4 — schimbătoare de căldură; *5* — reactor conversie; *6,10* — ventil de reglare pneumatic; *7,8,9* — traductoare de temperatură; *T* — temperatură; *D* — debit; *I* — indicare; *G* — înregistrare; *R* — reglare.

raturii se face prin amestecarea gazului proaspăt rece cu cel fierbinte. Prin intermediul traductorului de temperatură (*7*) și a regulatorului corespunzător, se menține temperatura de intrare la valoarea prescrisă prin modificarea debitului cu ajutorul ventilului (*6*). Reglarea concentrației bioxidului de sulf se realizează indirect prin intermediul traductorului termic (*9*), așezat după primul strat de catalizator, ținîndu-se seama că mărirea con-

centrației determină creșterea temperaturii gazului ieșit din strat. Pe baza traductorului (*9*), regulatorul acționează asupra ventilului (*10*), care modifică debitul aerului de diluare a gazelor sulfuroase. Pentru a menține ΔT_m la valoarea prescrisă, se măsoară temperatura de intrare T_m^i și de ieșire T_m^f

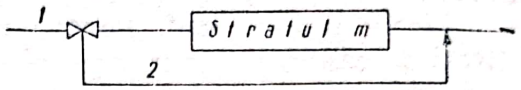


Fig. II.1.31 — Reglarea mărimii ΔT
1 — circuit principal; *2* — conductă de ocolire.

din fiecare strat și se modifică debitul de gaz prin strat, cu ajutorul conductelor de ocolire, conform cu schema din figura II.1.31.

1.2.6. Schema de bază a procesului tehnologic de obținere a acidului sulfuric prin metoda de contact

Cercetarea procesului oxidării catalitice a bioxidului de sulf, procesul chimic fundamental într-o linie tehnologică pentru fabricarea acidului sulfuric, a arătat necesitatea purificării și obținerii gazelor sulfuroase din materii prime cu sulf. În același timp, deoarece în reactorul de contact se obțin gaze cu trioxid de sulf, apare necesitatea separării acestui compus din faza gazoasă în vederea obținerii produselor chimice finale.

Schema de principiu a procesului tehnologic de obținere a acidului sulfuric prin metoda de contact este reprezentată în figura II.1.32.

Fig. II.1.32 — Schema de principiu a procesului tehnologic de obținere a H_2SO_4 prin metoda de contact.

Gazele sulfuroase se obțin în prezent, așa cum s-a arătat prin oxidarea sulfului din materia primă, prin intermediul oxigenului din aer. Această etapă se concretizează în funcție de materia primă. În cazul folosirii minereurilor sulfuroase și a sulfaților în această etapă se obține alături de faza gazoasă cu bioxid de sulf și o fază solidă valorificabilă. La utilizarea gazelor sulfuroase din industria neferoaselor, etapa de obținere a gazelor face parte din schema tehnologică de fabricare a metalului respectiv și ca urmare, accentul principal este pus pe obținerea fazei solide.

Purificarea gazelor este direct dependentă de etapa obținerii gazelor sulfuroase și nu este totdeauna obligatorie. Dacă gazele sulfuroase obținute în etapa precedentă nu conțin praf și impurități dăunătoare catalizatorului, ele pot fi trecute direct în etapa oxidării bioxidului de sulf. De multe ori, cheltuielile necesare purificării gazelor determină o creștere apreciabilă

Scanned with OKEN Scanner

a preţului de cost a acidului sulfuric şi de aceea, modul în care se efectuează purificarea constituie o problemă importantă pentru liniile contemporane.

Liniile contemporane de acid sulfuric trebuie să fie şi producătoare de abur cu caracteristici superioare. Materia primă cu sulf este şi un combustibil, care furnizează în procesul de oxidare a sulfului o cantitate mare de căldură. Alături de aceasta, se degajă căldură şi în procesul oxidării catalitice a bioxidului de sulf. Pentru recuperarea cît mai eficientă a acestor cantităţi de căldură este necesar să se conceapă şi să se realizeze un anumit mod de obţinere a gazelor sulfuroase, cît şi de purificare a gazelor rezultate. În problemele de concepţie şi realizare, regimul termic joacă firesţe rolul important. Cel mai raţional regim constă în obţinerea gazelor sulfuroase la o temperatură, ceva mai mare decît temperatura de aprindere corespunzătoare primului strat de catalizator, purificarea gazelor calde, introducerea în reactorul de oxidare catalitică la temperatura de aprindere şi răcirea gazelor odată cu separarea trioxidului de sulf, de la temperatura optimă corespunzătoare ieşirii din reactor la temperatura mediului exterior. Acest regim se realizează prin recuperarea căldurii de oxidare a sulfului, a bioxidului de sulf şi a căldurii corespunzătoare răcirii gazelor.

În linia de acid sulfuric contemporană trebuie să se asigure valorificarea tuturor produselor auxiliare, a căror natură este funcţie de materia primă folosită. O deosebită importanţă pentru ţara noastră prezintă valorificarea produselor rezultate la folosirea piritelor.

În urma prăjirii, pentru 1 kg de pirită rezultă aproximativ 0,7 kg de cenuşă; această cenuşă conţine fierul şi toate metalele care au existat în pirita iniţială. Pînă nu de mult, în procesul industrial al prăjirii piritei se considera suficient să se asigure extracţia maximă a sulfului sub formă de bioxid de sulf şi recuperarea de căldură. Bioxidul de sulf obţinut în aceste condiţii este însă cu mult mai scump decît cel obţinut din sulf elementar. A apărut necesitatea elaborării procesului de prăjire a piritelor, astfel încît materia primă să poată fi complex valorificată. Această valorificare se referă la arsenul şi seleniul existent obişnuit în faza gazoasă, cît şi la substanţele din faza solidă rezultată.

Capacitatea de producţie a liniei de acid sulfuric este determinată de reactorul de contact. Datele statistice arată existenţa tendinţei către construcţia liniilor cu capacităţi mari de producţie. Liniile cu 500 t/zi acid încetează de a fi obişnuite. Se măreşte numărul liniilor cu 1 000—2 000 t/zi.

1.3. OBŢINEREA GAZELOR SULFUROASE

1.3.1. Probleme generale

Etapa obţinerii gazelor sulfuroase se concretizează, cum s-a arătat, în funcţie de materia primă cu sulf folosită. În ţara noastră se foloseşte ca materie primă, în majoritatea cazurilor, pirita. Procesul chimic principal

Scanned with OKEN Scanner

în obținerea gazelor sulfuroase din pirită este oxidarea sulfului; acest proces este cunoscut și sub numele de prăjirea piritei.

În cele ce urmează se tratează numai procesul chimic de oxidare a sulfului din pirită. Pe baza acestuia se vor însuși metodele de bază pentru abordarea proceselor de oxidare a sulfului din alte sulfuri cît și din sulful elementar.

1.3.2. Compoziția și proprietățile piritei

Pirita naturală, conține alături de bisulfura de fier, impurități sub forma compușilor de cupru, zinc, plumb, nichel, aur, argint, cobalt, bismut, telur, cadmiu, arsen, stibiu, seleniu, carbonați și sulfați de calciu și magneziu, cuarț, etc. Compușii cuprului de exemplu, se găsesc sub forma calcopiritei FeCuS, calcosinei Cu_2S, covelinei CuS; cei ai zincului sub formă de blendă ZnS; cei ai arsenului ca mispichel, FeAsS etc. Impuritățile nu se găsesc, în general sub forma soluțiilor solide, ci ca faze separate; între cristalele de bisulfură de fier se întîlnesc cristalele diferitelor impurități.

Componentele piritei pot fi clasificate, din punctul de vedere al valorificării lor, în grupele:

— *componente principale* FeS;
— *componente nevalorificabile*: Ca, Mg, SiO_2;
— *componente valorificabile* Au, Ag, Cu, Ni, Zn, Co, Pb, Cd, Ta, Ga, Ge, In, Sb, Se, Te.

Se mai poate face o împărțire a impurităților în două grupe: impuritățile volatile și nevolatile. Impuritățile volatile, ca clorurile metalice, fluorurile, arsenul, plumbul, mercurul, zincul, SO_3, etc., pot trece în faza gazoasă în timpul procesului de oxidare a sulfului.

Pentru ilustrarea compoziției piritelor din țara noastră se dau în continuare cîteva exemple. Pirita flotată de Cavnic conține: 44,0%S, 40,46% Fe, 0,87% As, 0,36% Sb, 0,11% Cd, 0,20% Mn, 0,52% Al_2O_3, 0,36% Cu, 0,63% Pb, 0,32% Ca, 0,73% Zn și 7,46% SiO_2. O probă medie de pirită flotată de Baia Sprie conține: 44,00% S, 40,48% Fe, 0,15% As, 0,34% Sb, 0,01% Cd, 0,12% Mn, 0,69% Al_2O_3, 0,84% Cu, 0,54% Pb, 0,07 Mg, 2,36% Zn, 0,17% Ca și 6,20% SiO_2. Compoziția medie a unui sort de minereu piritos de la Leșul Ursului se exprimă prin: 38,8% S, 1,1% Zn, 0,88% Cu, 0,45% Pb.

Pe baza compoziției rezultă că principala utilizare a cenușii de pirită rămîne prelucrarea acesteia în vederea obținerii fontei. După datele din literatura de specialitate, valoarea fierului reprezintă însă numai 45% din valoarea tuturor componentelor cenușilor, în timp ce 55% reprezintă valoarea metalelor neferoase. Din această cauză, de cele mai multe ori, utilizarea cenușii drept minereu de fier, fără extragerea prealabilă a metalelor neferoase, este nerațională și în același timp, poate fi dăunătoare procesului de obținere a fontei. Astfel, cuprul, în procesul topirii în furnal, trece în fontă și o face improprie pentru obținerea oțelului. Zincul sublimînd pătrunde

Scanned with OKEN Scanner

în partea superioară a zidăriei furnalului şi provoacă deteriorarea construcţiei. Toate acestea arată că în etapa contemporană, în afara extracţiei sulfului, este necesară valorificarea complexă a piritelor prin: utilizarea oxizilor de fier în metalurgie, extracţia metalelor neferoase şi recuperarea căldurii.

Într-o linie de acid sulfuric se urmăreşte în primul rînd, trecerea sulfului din pirită în faza gazoasă sub formă de bioxid de sulf. Acest proces, de oxidare a sulfului din pirită la bioxid de sulf, este numit obişnuit prăjirea oxidantă a piritei. Aceasta este deosebită de procesul de prăjire sulfatizantă şi de cel de prăjire clorurantă. Prăjirea sulfatizantă se aplică piritelor sau cenuşilor de pirită şi înseamnă procesul oxidării sulfului din pirită la sulfat. Prăjirea clorurantă se aplică cenuşilor de pirită şi constă în transformarea metalelor impurităţi în cloruri solubile sau volatile. Pentru clorurare se foloseşte fie clorura de sodiu sau clorura de calciu, fie clorul gazos sau acidul clorhidric.

1.3.3. Procesul oxidării sulfului din pirită cu obţinerea bioxidului de sulf

1.3.3.1. Structura procesului

Procesul oxidării sulfului din pirită cu obţinerea bioxidului de sulf face parte din procesul chimic tip adsorbţie-reacţie-formare şi creştere de germeni. Ecuaţia caracteristică poate fi scrisă sub forma:

$$[FeS_2+A''_{[]s}]_s + [O_2+A'']_g \rightarrow [Fe_2O_3+A''_{[]s}]_s + [SO_2 + O_2+A'']_g \quad (II.1.73)$$

Solidul reprezentat prin simbolul $[FeS_2+A''_{[]s}]_s$ sau $[Fe_2O_3+A''_{[]s}]_s$ nu reprezintă, cum s-a arătat, o singură fază, ci un amestec special de faze. S-a folosit totuşi simbolul corespunzător fazei solide pentru a nu se complica ecuaţia caracteristică, specificîndu-se însă impurităţile prin $A''_{[]s}$. Reacţia chimică globală se reprezintă prin ecuaţia:

$$4FeS_2+11O_2 \leftrightarrows 8SO_2+2Fe_2O_3 \quad (II.1.74)$$

Alături de această reacţie, poate fi luată în consideraţie şi reacţia reprezentată prin ecuaţia (II.1.75):

$$3FeS_2 + 8O_2 \rightleftarrows Fe_3O_4 + 6SO_2 \quad (II.1.75)$$

Reacţiile totale reprezentate prin ecuaţiile (II.1.74) şi (II.1.75) se referă la componentele principale ale piritei. Componentele celelalte determină apariţia reacţiilor secundare, aproape oricare dintre impurităţi participînd ca reactant în una sau mai multe dintre aceste reacţii. În general, numărul reacţiilor secundare este foarte mare şi astfel de reacţii sînt luate în consideraţie numai în cadrul rezolvării unor probleme speciale: eliminarea com-

pletă a arsenului din faza solidă, transformarea sulfului din pirită în sulfat stabil etc.

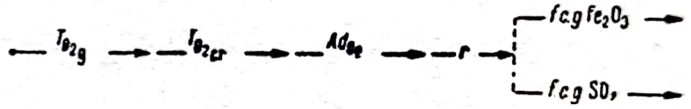
Procesul oxidării sulfului din pirită cu obținerea bioxidului de sulf poate fi realizat la scară industrială și ca un proces combinat și anume, ca proces chimic tip adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni combinat cu procesul schimbării stării de agregare a solidului final. În acest caz se obține final o fază gazoasă și o fază lichidă. Faza lichidă se transformă în fază solidă prin granularea topiturii. La temperaturile specifice acestui caz trebuie luată în considerație și reacția:

$$2FeS + 3O_2 \rightleftarrows 2FeO + 2SO_2 \qquad (II.1.76)$$

Realizarea procesului la scară industrială ca proces combinat reprezintă un caz special; în cele ce urmează se ia în considerație numai cazul general, cel al procesului reprezentat prin ecuația caracteristică (II.1.73).

Structura de bază a acestui proces de oxidare este indicată prin schema din figura II.1.33. Se constată din această figură că procesele referitoare

Fig. II.1.33 — Structura de bază a procesului oxidării sulfului din pirită la bioxid de sulf.



la masă constau din transferul reactantului din faza gazoasă prin această fază și prin crusta de oxid de fier, adsorbția acestui reactant urmată de reacția (II.1.74) în stratul de adsorbție. Produsul de reacție Fe_2O_3 formează pe suprafața solidului reactant germeni, care cresc la cristalii ce învelesc sîmburele vechi sub formă de crustă. Simultan are loc și formarea germenilor de bioxid de sulf gazos, care crescînd la bule se amestecă chiar pe suprafață cu faza gazoasă preexistentă și se transferă apoi prin crustă și faza gazoasă. Este posibil ca, în loc de formarea germenilor de bioxid de sulf, să aibă loc un proces de desorbție a acestui component, urmat de transferul prin crustă și prin faza gazoasă. Formarea unui produs de reacție care trece în faza gazoasă, favorizează probabil obținerea unei cruste cu porozitate mare.

Mecanismul macrocinetic menționat se poate complica. Reacția globală (II.1.74) include și reacția de descompunere termică a bisulfurii

$$2FeS_2 \rightleftarrows 2FeS + S_2 \qquad (II.1.77)$$

Sulful rezultat în această reacție poate fi consumat în însăși stratul de adsorbție sau în afara acestuia. În primul caz procesul se desfășoară după mecanismul macrocinetic indicat în figura II.1.33, iar în cel de al doilea caz mecanismul se complică. Sulful care iese din stratul de adsorbție, prin intermediul unui proces de formare de germeni sau desorbție, se transferă de la acest strat și reacționează cu oxigenul în crustă sau în faza gazoasă dintre granule. Se poate presupune că o astfel de complicare are loc într-o primă etapă a procesului și în cazul cînd viteza de transfer a oxigenului este mică.

Reacţia II.1.77 este puternic exotermă. În conformitate cu structura de bază, reprezentată în figura II.1.83, procesele termice componente ale procesului de oxidare constau din degajare de căldură în stratul de adsorbţie, transfer de căldură prin crustă şi transfer de căldură prin faza gazoasă. La complicarea mecanismului macrocinetic de bază se complică fireşte şi mecanismul proceselor termice.

Contactul dintre pirită şi aer poate fi realizat conform celor indicate în cadrul general al procesului tip adsorbţie-reacţie-formare şi creştere de germeni, după metode variate. În istoria prăjirii piritelor se întîlnesc toate metodele principale de contact dintre o fază reactant solidă şi una gazoasă; strat mobil de bulgări de pirită, strat mobil de pirită pulverulentă, strat în suspensie, strat fluidizat. În prezent se foloseşte la scară industrială stratul mobil, concretizat sub forma cuptoarelor mecanice etajate, stratul în suspensie şi stratul fluidizat. Acesta din urmă este cel mai răspîndit.

1.3.3.2. Stoichiometria procesului

1.3.3.2.1. Compoziţia masei de reacţie iniţiale

Componentele principale ale piritei se exprimă, cum s-a arătat la 1.3.2, prin intermediul sulfului şi fierului. Sulful poate fi dozat analitic ca sulf din sulfuri şi ca sulf total. Acesta din urmă este alcătuit, în esenţă, din sulful din sulfuri şi din sulfaţi. În funcţie de compoziţie şi de condiţiile de realizare ale procesului de oxidare, o parte din sulful total trece în faza gazoasă şi cealaltă rămîne în solidul final, sub forma compusului sau compuşilor iniţiali ai sulfului şi sub forma compusului sau compuşilor noi, rezultaţi prin intermediul reacţiilor secundare.

Fracţia de masă a sulfului total $\bar{x}_s^o$ şi cea a fierului $\bar{x}_{Fe}^o$, găsite prin analiza chimică, sînt mărimile luate în consideraţie pentru alcătuirea ecuaţiilor din bilanţ. Masa solidului din masa de reacţie iniţială poate fi exprimată prin intermediul ecuaţiei:

$$m_{[]_s}^o = m_S^o + m_{Fe}^o + m_{A''_{[]_s}}^o.$$

De aici:

$$\bar{x}_{A''_{[]_s}}^o = 1 - (\bar{x}_S^o + \bar{x}_{Fe}^o).$$

Fracţia molară, egală cu fracţia de volum în condiţiile industriale de realizare a procesului, a oxigenului x_O^o, şi a celorlalte componente din aer $x_{A'}^o$ sînt mărimile corespunzătoare fazei gazoase, care se iau în consideraţie la întocmirea bilanţurilor.

1.3.3.2.2. Compoziția masei de reacție la un moment dat

Pentru a exprima compoziția masei de reacție la un momant dat trebuie stabilite, în primul rînd, ecuațiile stoichiometrice independente. Cercetările efectuate pentru descrierea stoichiometrică a masei de reacție au stabilit că, în condiții obișnuite, este suficient dacă se consideră o singură ecuație stoichiometrică independentă și anume ecuația (II.1.74).

Pe baza ecuației stoichiometrice independente se pot scrie relațiile care definesc, de exemplu, gradul de transformare al bisulfurii de fier

$$\eta_{FeS_2} = \frac{n^o_{FeS_2} - n_{FeS_2}}{n^o_{FeS_2}} = \frac{n^o_{O_2} - n_{O_2}}{11/4 n^o_{FeS_2}} = \frac{n_{SO_2}}{2n^o_{FeS_2}} = \frac{n_{Fe_2O_3}}{1/2 n^o_{FeS_2}}. \qquad \text{(II.1.78)}$$

Deoarece

$$n^o_S = 2n^o_{FeS_2} \text{ și } \eta_{FeS_2} = \eta_S = \eta_{[]_s} = \eta,$$

ecuația (II.1.78) poate fi scrisă sub forma:

$$\eta_S = \frac{n^o_S - n_S}{n^o_S} = \frac{n^o_{FeS_2} - n_{FeS_2}}{1/2 n^o_S} = \frac{n^o_{O_2} - n_{O_2}}{11/8 n^o_S} = \frac{n_{SO_2}}{n^o_S} = \frac{n_{Fe_2O_3}}{1/4\ n^o_S}. \qquad \text{(II.1.79)}$$

Masa solidului într-un moment oarecare poate fi exprimată prin:

$$m_{[]_s} = m^v_{[]_s} + m^c_{[]_s}.$$

Mărimea $m^v_{[]_s}$ reprezintă masa sîmburelui nereacționat și este dată prin relația:

$$m^v_{[]_s} = m^o_{[]_s}(1 - \eta) = m^v_S + m^v_{Fe} + m^v_{A''_{[]_s}}.$$

De asemenea:

$$m^v_{[]_s} = \tilde{x}^o_S m^v_{[]_s} + \tilde{x}^o_{Fe} m^v_{[]_s} + m^v_{A''_{[]_s}}.$$

De aici:

$$m^v_{A''_{[]_s}} = m^v_{[]_s}[1 - (\tilde{x}^o_S + \tilde{x}^o_{Fe})] = m^o_{[]_s}[1 - (\tilde{x}^o_S + \tilde{x}^o_{Fe})](1 - \eta). \qquad \text{(II.1.80)}$$

Mărimea $m^c_{[]_s}$ reprezintă masa solidului diferit de sîmbure, adică masa crustei. Această mărime constă din masa de Fe_2O_3 care s-a format și masa impurităților solide rămase în crustă. Masa Fe_2O_3 se calculează pe baza ecuației (II.1.79):

$$m_{Fe_2O_3} = n_{Fe_2O_3} M_{Fe_2O_3} = 1/4 n^o_S \eta_S M_{F_2O_3} = 1/4 \frac{M_{Fe_2O_3}}{M_S} m^o_S \eta_S =$$

$$= 1/4 \frac{M_{Fe_2O_3}}{M_s} m^o_{[]_s} \tilde{x}^o_S \eta_S = 1{,}245 m^o_{[]S} \tilde{x}^o_S \eta_S.$$

Masa impurităţilor rămase se calculează ca diferenţă dintre masa impurităţilor iniţiale şi masa impurităţilor rămase în sîmburele nereacţionat.

$$m^{c}_{A''_{\square_s}} = m^{o}_{A''_{\square_s}} - m^{v}_{A''_{\square_s}}.$$

Această relaţie se aduce, la forma:

$$m^{o}_{A''_{\square_s}} = m^{o}_{\square_s} - m^{o}_{\square_s}\bar{x}^{o}_{S} - m^{o}_{\square_s}\bar{x}^{o}_{Fe} = m^{o}_{\square_s}[1 - (\bar{x}^{o}_{S} + \bar{x}^{o}_{Fe})],$$

$$m^{v}_{A''_{\square_s}} = m^{o}_{\square_s}[1 - (\bar{x}^{o}_{S} + \bar{x}^{o}_{Fe})](1 - \eta),$$

$$m^{c}_{A''_{\square_s}} = m^{o}_{A''_{\square_s}} - m^{v}_{A''_{\square_s}} =$$

$$= m^{o}_{A''_{\square_s}}[1 - \bar{x}^{o}_{S} - \bar{x}^{o}_{Fe} - (1 - \eta - \bar{x}^{o}_{S} + \bar{x}^{o}_{S}\eta - \bar{x}^{o}_{Fe} + \bar{x}^{o}_{Fe}\eta)] =$$

$$= m^{o}_{\square_s}[1 - (\bar{x}^{o}_{S} + \bar{x}^{o}_{Fe})\eta].$$

Deoarece:

$$m^{c}_{\square_s} = m_{Fe_2O_3} + m^{c}_{A''_{\square_s}},$$

rezultă:

$$m^{c}_{\square_s} = 1{,}245\, m^{o}_{\square_s}\bar{x}^{o}_{S}\eta + m^{o}_{\square_s}[1 - (\bar{x}^{o}_{S} + \bar{x}^{o}_{Fe})\eta] =$$

$$= m^{o}_{\square_s}(1{,}245\,\bar{x}^{o}_{S}\eta + 1 - \bar{x}^{o}_{S}\eta - \bar{x}^{o}_{Fe}\eta) = m^{o}_{\square_s}(1 + 0{,}245\,\bar{x}^{o}_{S}\eta - \bar{x}^{o}_{Fe}\eta) =$$

$$= m^{o}_{\square_s}[1 + (0{,}245\,\bar{x}^{o}_{S} - \bar{x}^{o}_{Fe})\eta].$$

Aşa dar,

$$m^{c}_{\square_s} = m_{Fe_2O_3} + m^{o}_{A''_{\square_s}} - m^{v}_{A''_{\square_s}} = m^{o}_{\square_s}[1 + (0{,}245\,\bar{x}^{o}_{S} - \bar{x}^{o}_{Fe})\eta].$$

De aici:

$$m_{\square} = m^{v}_{\square_s} + m^{c}_{\square_s} = m^{o}_{\square_s}(1 - \eta) + m^{o}_{\square_s}[1 + (0{,}245\,\bar{x}^{o}_{S} - \bar{x}^{o}_{Fe})\eta] =$$

$$= m^{o}_{\square_s}[(1 - \eta) + 1 + (0{,}245\,\bar{x}^{o}_{S} - \bar{x}^{o}_{Fe})\eta] =$$

$$= m^{o}_{\square_s}[2 - \eta + (0{,}245\,\bar{x}^{o}_{S} - \bar{x}^{o}_{Fe})\eta] = m^{o}_{\square_s}[2 - (1 - 0{,}245\,\bar{x}^{o}_{S} + \bar{x}^{o}_{Fe})\eta] =$$

$$= m^{o}_{\square_s}[2 - (1 + \bar{x}^{o}_{Fe} - 0{,}245\,\bar{x}^{o}_{S})\eta].$$

Scanned with OKEN Scanner

Se poate scrie randamentul în solid (cenușă) (η_c):

$$\bar{\eta}_c = \frac{m_{\square_s}}{m^o_{\square_s}} = 2 - (1 + \bar{x}^o_{Fe} - 0{,}245\,\bar{x}^o_S)\eta. \qquad \text{(II.1.81)}$$

Dacă pirita este formată numai din bisulfură de fier mărimea $\bar{\eta}_{CT}$ poate fi numită randamentul teoretic în cenușă. Valoarea acestuia se calculează ținînd seama că în FeS_2:

$$\bar{x}^o_{Fe} = 0{,}4654 \text{ și } \bar{x}^o_S = 0{,}5346 \text{ și } \eta = 1.$$

De aici:

$$\bar{\eta}_{CT} = 2 - (1{,}4654 - 0{,}1310) = 0{,}6656.$$

Pe baza celor de mai sus se poate scrie:

$$m_{\square_s} = m^c_{\square_s} + m^v_{\square_s} = m_{Fe_2O_3} + m^o_{A''_{\square_s}} - m^v_{A''_{\square_s}} + m^v_S + m^v_{Fe} + m^v_{A''_{\square_s}} =$$

$$= m_{Fe_2O_3} + m^o_{A''_{\square_s}} + m^v_S + m^v_{Fe}.$$

Așa dar, compoziția solidului într-un moment oarecare este dată prin:

$$m_{Fe_2O_3};\quad m^o_{A''_{\square_s}};\quad m^v_S;\quad m^v_{Fe}.$$

sau:

$$\bar{x}_{Fe_2O_3} = \frac{m_{Fe_2O_3}}{m_{\square_s}};\quad \bar{x}_{A''_{\square_s}} = \frac{m^o_{A''_s}}{m_{\square_s}};\quad \bar{x}_s = \frac{m^v_S}{m_{\square_s}};\quad \bar{x}_{Fe_{(FeS_2)}} = \frac{m^v_{Fe}}{m_{\square_s}}.$$

De aic

$$\bar{x}_{Fe_2O_3} = \frac{m_{Fe_2O_3}}{m_{\square_s}} = \frac{1{,}245\,m^o_{\square_s}\bar{x}^o_s\eta}{m^o_{\square_s}\left[2 - \left(1 + \bar{x}^o_{Fe} - 0{,}245\,\bar{x}^o_S\right)\eta\right]} = \frac{1{,}245\,\bar{x}^o_s\eta}{2 - \left(1 + \bar{x}^o_{Fe} - 0{,}245\,\bar{x}^o_S\right)\eta},$$

$$\bar{x}_s = \frac{m^v_s}{m_{\square_s}} = \frac{m^o_S(1-\eta)}{m^o_{\square_s}\left[2 - \left(1 + \bar{x}^o_{Fe} - 0{,}245\,\bar{x}^o_S\right)\eta\right]} = \frac{\bar{x}^o_s(1-\eta)}{2 - \left(1 + \bar{x}^o_{Fe} - 0{,}245\,\bar{x}^o_S\right)\eta},$$

(II.1.82)

$$\bar{x}_{Fe_{(FeS_2)}} = \frac{m^v_{Fe}}{m_{\square_s}} = \frac{n^v_{Fe}M_{Fe}}{m_{\square_s}} = \frac{n^v_{FeS_2}M_{Fe}}{m_{\square_s}} = \frac{\left(n^o_{FeS_2} - 1/2n^o_S\eta\right)M_{Fe}}{m_{\square_s}} =$$

$$= \frac{\left(n^o_{Fe} - 0{,}5\,n^o_s\eta\right)M_{Fe}}{m_{\square_s}} = \frac{\bar{x}^o_{Fe} - 0{,}5\,M_{Fe}x^o_S\,\eta/M_S}{2 - \left(1 + \bar{x}^o_{Fe} - 0{,}245\,\bar{x}^o_s\right)\eta} = \frac{\bar{x}^o_{Fe} - 0{,}8710\,\bar{x}^o_S\,\eta}{2 - \left(1 + \bar{x}^o_{Fe} - 0{,}245\,\bar{x}^o_S\right)\eta},$$

$$\bar{x}_{A''_{\square_s}} = \frac{m^o_{A''_{\square_s}}}{m_{\square_s}} = \frac{1 - \left(\bar{x}^o_S + \bar{x}^o_{Fe}\right)}{2 - \left(1 + \bar{x}^o_{Fe} - 0{,}245\,\bar{x}^o_S\right)\eta}.$$

Randamentul în cenușă se poate exprima și prin intermediul mărimii $\bar{x}_S$. Din ecuațiile (II.1.81) și (II.1.82) rezultă:

$$\bar{\eta}_c = \frac{\left(1 - \bar{x}^o_{Fe} + 0{,}245\,\bar{x}^o_S\right)\bar{x}^o_S - 4\bar{x}_S}{\bar{x}^o_S - \left(1 + \bar{x}^o_{Fe} - 0{,}245\,\bar{x}^o_S\right)\bar{x}_S} \tag{II.1.83}$$

Relația intermediară: $\eta_s = \dfrac{\bar{x}^o_S - 2\bar{x}_S}{\bar{x}^o_S - \left(1 + \bar{x}^o_{Fe} - 0{,}245\,\bar{x}^o_S\right)\bar{x}_S}$, (II.1.84)

poate fi folosită pentru determinarea prin experimentare directă a valorii gradului de transformare a sulfului total, respectiv gradului de transformare a solidului vechi.

Volumul fazei gazoase într-un moment oarecare poate fi exprimat prin relația:

$$V_{\square_g} = V_{SO_2} + V_{O_2} + V_{A''} \tag{II.1.85}$$

Mărimile V_{SO_2} și V_{O_2} pot fi exprimate prin intermediul relațiilor (II.1.79). Conform cu aceste relații, notînd cu V_m volumul molar al componentelor, rezultă:

$$V_{SO_2} = n_{SO_2} \cdot V_M^{SO_2} = n^o_S \eta_S V_M^{SO_2} = \frac{V_M^{SO_2}}{M_S} m^o_{\square_s} \bar{x}^o_S \eta_S, \tag{II.1.86}$$

$$V_{O_2} = V^o_{O_2} - \frac{11}{8} \frac{V_M^{O_2}}{M_S} m^o_{\square_s} \bar{x}^o_S \eta_S. \tag{II.1.87}$$

Pe baza ecuațiilor (II.1.85), (II.1.86) și (II.1.87), rezultă:

$$V_{\square_g} = V^o_{\square_g} + \left(V_M^{SO_2} - \frac{11}{8} V_M^{O_2}\right) \frac{m^o_{\square_s} \bar{x}^o_S}{M_S} \eta_S. \tag{II.1.88}$$

Presupunînd $V_M^{SO_2} \approx V_M^{O_2} = V_M$ ecuația (II.1.88) poate fi scrisă sub o formă simplificată:

$$V_{\square_g} = V^o_{\square_g} - \frac{3}{8} \frac{V_M}{M_S} m^o_{\square_s} \bar{x}^o_S \eta_S,$$

sau, ținînd seama și de ecuația (II.1.86), redată sub forma:

$$V_{\square_g} = V^o_{\square_g} - \frac{3}{8} V_{SO_2},$$

sau:

$$V^o_{\square_g} = V_{\square_g}(1 + 0{,}375\, x_{SO_2}).$$

Volumul gazelor sulfuroase la un moment oarecare poate fi exprimat și prin relația:

$$V_{\square_g} = \frac{V_{SO_2}}{x_{SO_2}} = \frac{V_M}{M_S} m^o_{\square_s} \frac{\bar{x}^o_S}{x_{SO_2}} \eta_S.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza acesteia se poate obține și expresia:

$$V^o_{\square_g} = \frac{V_M}{M_S} m^o_{\square_s} \left(\frac{1}{x_{SO_2}} + \frac{3}{8} \right) \bar{x}^o_S \eta_S.$$

Coeficientul excesului de aer, adică raportul între cantitatea reală de aer consumat față de cel necesar teoretic, $[V^o_{\square_{g(T)}}]$, se exprimă prin relația:

$$\alpha = \frac{V^o_{\square_g}}{V^o_{\square_{g(T)}}} = \frac{\frac{V_M}{M_S} m^o_{\square_s} \frac{\bar{x}^o_s}{x_{SO_2}} \eta_S + \frac{3}{8} \frac{V_M}{M_S} m^o_{\square_s} \bar{x}^o_S \eta_S}{\frac{11}{8} \frac{V_M}{M_S} m^o_{\square_s} \frac{\bar{x}^o_S}{x^o_{O_2}} \eta_S} =$$

$$= \frac{8}{11} \frac{x^o_{O_2}}{x_{SO_2}} + \frac{3}{11} x^o_{O_2} = \frac{x^o_{O_2}}{11} \left(3 + \frac{8}{x_{SO_2}} \right). \qquad \text{(II.1.89)}$$

Dacă se consideră volumele molare egale și în condiții normale, se obțin relațiile:

$$V_{SO_2} = 700\, m^o_{\square_s} \frac{T}{273} \bar{x}^o_S \eta_S,$$

$$V_{O_2} = V^o_{O_2} - 962{,}5\, m^o_{\square_s} \frac{T}{273} \bar{x}^o_S\, \eta_s,$$

$$V_{\square_g} = 700\, m^o_{\square_s} \frac{T}{273} \frac{\bar{x}^o_S}{x_{SO_2}} \eta_S,$$

$$V^o_{\square_g} = \left(\frac{700}{x_{SO_2}} + 262{,}5 \right) \bar{x}^o_S \eta_S.$$

În toate aceste relații volumul este dat în m^3 și $m^o_{\square_s}$ în tone.

Compoziția fazei gazoase, exprimată în fracții de volum, este dată prin următoarele relații:

$$x_{SO_2} = \frac{V_{SO_2}}{V_{\square_g}} = \frac{\frac{V_M}{M_S} \frac{m^o_{\square_s}}{V^o_{\square_g}} \bar{x}^o_S \eta_S}{1 - \frac{3}{8} \frac{V_M}{M_S} \frac{m^o_{\square_s}}{V^o_{\square_g}} \bar{x}^o_S \eta_S},$$

$$x_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{\square_g}} = \frac{x^o_{O_2} - \frac{11}{8} \frac{V_M}{M_S} \frac{m^o_{\square_s}}{V^o_{\square_g}} \bar{x}^o_S \eta_S}{1 - \frac{3}{8} \frac{V_M}{M_S} \frac{m^o_{\square_s}}{V^o_{\square_g}} \bar{x}^o_S \eta_S},$$

sau:

$$x_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{\square_g}} = \frac{V^o_{O_2}}{V_{\square_g}} - 1{,}375\, x_{SO_2} = x^o_{O_2} - (1{,}375 - 0{,}375\, x^o_{O_2}) x_{SO_2}.$$

În cazul folosirii aerului, această relaţie devine:

$$x_{O_2} = 0{,}21 - 1{,}296\, x_{SO_2}.$$

1.3.3.2.3. Bilanţul termic

La desfăşurarea procesului de prăjire a piritei în regim adiabatic, ecuaţia generală a bilanţului termic se scrie sub forma:

$$m^o_{\square_s} C^o_{p\square_s} T^o_{\square_s} + m^o_{\square_g} C^o_{p\square_g} T^o_{\square_g} + n^o_S \eta_S \Delta_R \overline{H}_T{}^o =$$

$$= m_{\square_s} C_{p\square_s} T_{\square_s} + m_{\square_g} C_{p\square_g} T_{\square_g},$$

sau:

$$m_{\square_s} C_{p\square_s} T_{\square_s} + V_{\square_g} C_{p\square_g} T_{\square_g} - m^o_{\square_s} C^o_{p\square_s} T^o_{\square_s} - V^o_{\square_g} C^o_{p\square_g} T^o_{\square_g} = \quad \text{(II.1.90)}$$

$$= \frac{1}{M_S} \cdot m^o_{\square_s} \tilde{x}^o_S \overline{\Delta_R H^o_T}.$$

Cantitatea de căldură degajată în proces depinde, în conformitate cu ecuaţiile termochimice:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \quad \Delta_R H^o_{298} = -3.406 \cdot 10^6 \text{J}.$$

$$3\ FeS_2 + 8O_2 = Fe_3O_4 + 6SO_2 \quad \Delta_R H^o_{298} = -2{,}432 \cdot 10^6 \text{J}.$$

de raportul dintre cei doi oxizi din faza solidă. Ea variază de asemenea şi funcţie de impurităţile din pirită. Analiza erorilor arată însă că aceste variaţii pot fi obişnuit neglijate şi că în bilanţul termic se poate considera numai efectul termic al primei reacţii.

În cazul cînd solidul şi gazul final au aceeaşi temperatură şi se urmăreşte calculul acesteia, se poate simplifica calculul, fără a introduce erori prea mari, prin neglijarea entalpiei masei de reacţie iniţială. În acest caz se poate scrie:

$$m_{\square_s} C_{p\square_s} T_{\square_s} + V_{\square_g} C_{p\square_g} T_{\square_g} = \frac{1}{M_S} m^o_{\square_s} \tilde{x}^o_S \overline{\Delta_R H^o_T}.$$

Scanned with OKEN Scanner

De aici deoarece

$$T_{[]_s} = T_{[]_s} = T,$$

rezultă :

$$T = \frac{\frac{1}{M_S} m^o_{[]_s} \bar{x}^o_S \overline{\Delta_R H^o_T}}{m_{[]_s} C_{p[]_s} + V_{[]_g} C_{p[]_g}}. \qquad \text{(II.1.91)}$$

În mod obişnuit, în reactor se poate ajunge la o temperatură destul de ridicată. La prăjirea adiabatică a piritei cu cantitatea stoichiometrică de oxigen din aer, se degajă o cantitate de căldură, care poate duce la ridicarea temperaturii sistemului pînă la 1800°K. Din această cauză, procesul se desfăşoară obişnuit concomitent cu eliminarea de căldură.

1.3.3.3. Echilibrul procesului

1.3.3.3.1. Probleme generale

Prăjirea oxidantă a piritei face parte din tipul de procese chimice adsorbţie-reacţie-formare şi creştere de germeni. După cum se ştie, principala problemă de echilibru a acestui tip de procese este aceea referitoare la stabilitatea termică a fazei solide, respectiv cercetarea echilibrului reacţiilor de descompunere termică şi a echilibrului schimbării stării de agregare solid — lichid. Pe aceste baze se poate stabili dacă reactantul valoros rămîne legat în faza solidă şi în ce măsură. Pentru cercetarea echilibrului în procesul prăjirii piritei se stabilesc componentele posibile în masa de reacţie şi se calculează, în primul rînd, echilibrul reacţiilor corespunzătoare de descompunere termică. În al doilea rînd, se cercetează echilibrul solid-lichid în masa de reacţie pentru a stabili condiţiile de apariţie a fazei lichide. Datele obţinute dau indicaţii asupra gradului teoretic de transformare al sulfului din pirită şi asupra condiţiilor de desfăşurare concretă a procesului de prăjire. Prezenţa unui număr mare de impurităţi în pirita iniţială complică mult cercetarea menţionată şi de aceea sînt necesare simplificări. În acest scop se cercetează în primul rînd, sistemul Fe—S—O şi numai după aceea, se iau în consideraţie impurităţile existente în masa de reacţie reală.

1.3.3.3.2. Stabilitatea termică a componentelor sistemului Fe-S-O

În sistemul ternar Fe—S—O pot să apară, conform diagramei din figura II.1.34, următorii componenţi : oxizi Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO, SO_2, SO_3 ; sulfurile FeS_2, FeS, sulfaţi $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$; feriţi — $FeO \cdot Fe_2O_3$.

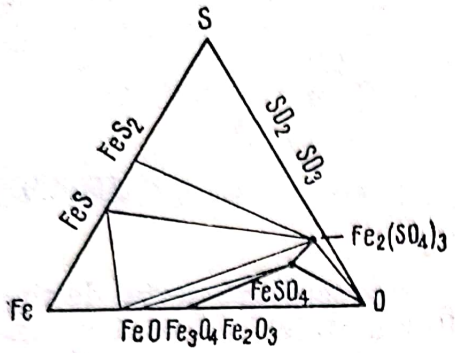


Fig. II.1.34 — Diagrama de echilibru în sistemul Fe — S — O.

Reacţiile corespunzătoare descompunerii termice a oxizilor se scriu sub forma:

$$6Fe_2O_3 \rightleftharpoons 4Fe_3O_4 + O_2$$
$$2Fe_3O_4 \rightleftharpoons 6FeO + O_2$$
$$2FeO \rightleftharpoons 2Fe + O_2$$
$$SO_2 \rightleftharpoons 1/2S_2 + O_2$$
$$2SO_3 \rightleftharpoons 2SO_2 + O_2$$

Constantele de echilibru ale acestor reacţii, ţinînd seama de condiţiile de desfăşurare a procesului de prăjire a piritei la scară industrială, pot fi exprimate, fiecare, sub forma K_p; relaţiile $K_p = f(T)$ se stabilesc prin intermediul relaţiilor termodinamice generale. În cazul descompunerii oxizilor de fier există în literatură relaţii stabilite pe baze termodinamice, date experimentale directe şi relaţii corectate. Se indică în continuare relaţii simple, verificate, care pot fi folosite pentru un calcul suficient de exact al constantelor de echilibru corespunzătoare.

Relaţiile sînt valabile în intervalul de temperatură menţionat

$$\lg K_{p(Fe_2O_3)} = \lg p_{O_2(Fe_2O_3)} = 19{,}7 - \frac{26065}{T} \quad (N/m^2),$$

$$\lg K_{p(Fe_3O_4)} = \lg p_{O_2(Fe_3O_4)} = 18{,}37 - \frac{33265}{T} \quad (N/m^2),$$

$$\lg K_{p(FeO)} = \lg p_{O_2(FeO)} = 12{,}35 - \frac{28190}{T} \quad (N/m^2)$$

$$(273 - 1050\,°K)$$

Aceste relaţii permit firește calculul variaţiei presiunii de echilibru a oxigenului cu temperatura, în reacţiile de disociere corespunzătoare.

Presiunea parţială de echilibru a oxigenului, în reacţia de descompunere termică a bioxidului de sulf, se exprimă astfel:

$$K_p = \frac{p_{O_2} \cdot p_{S_2}^{1/2}}{p_{SO_2}} = \frac{p_{O_2}\left(\frac{p_{O_2}}{2}\right)^{1/2}}{p_{SO_2}} = \frac{p_{O_2}^{3/2}}{2^{1/2} p_{SO_2}}$$

$$\lg p_{O_2} = \frac{2}{3}\lg K_p + \frac{1}{3}\lg 2 + \frac{2}{3}\lg p_{SO_2}$$

Pentru stabilirea valorilor numerice se admite, pentru presiunile parţiale de echilibru ale bioxidului de sulf, o serie de valori care corespund condiţiilor din reactorul industrial. Astfel, presupunînd $p_{SO_2} = 2{,}026 \cdot 10$ N/m² se obţine relaţia:

$$\lg p_{O_2} = 0{,}667 \cdot \lg K_p - 4{,}63 \quad (N/m^2)$$

Scanned with OKEN Scanner

Mărimea Kp se calculează pe baza relaţiilor termodinamice cunoscute. Presiunea parţială de echilibru a oxigenului, în reacţia de descompunere termică a trioxidului de sulf, se exprimă astfel:

$$K_p = \frac{p_{O_2} \cdot p^2_{SO_2}}{p^2_{SO_3}} = \frac{p_{O_2}(2p_{O_2})^2}{p^2_{SO_3}} = \frac{4p^3_{O_2}}{p^2_{SO_3}}.$$

Prin logaritmare se obţine:

$$\lg p_{O_2} = \frac{1}{3} \lg K_p - 0{,}20 + \frac{2}{3} \lg p_{SO_3}.$$

De această dată se admit o serie de valori pentru presiunea parţială de echilibru a trioxidului de sulf. Mărimea Kp din această ecuaţie se calculează pe aceeaşi cale.

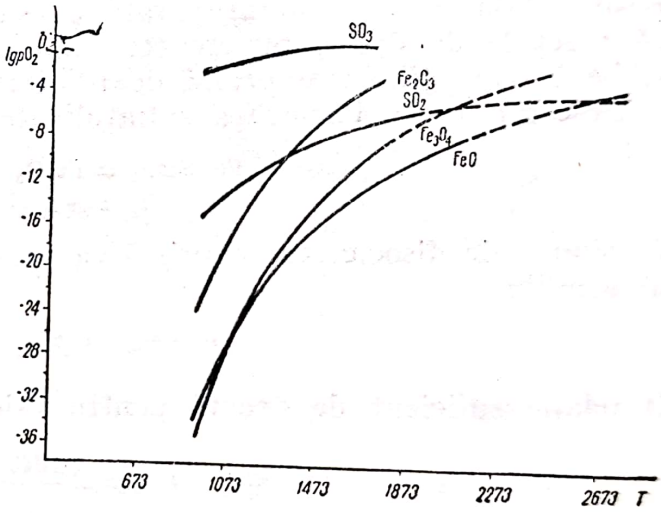


Fig. II.1.35 — Presiunile de echilibru la disocierea oxizilor fierului şi sulfului.

În figura II.1.35 sînt reprezentate curbele de chilibru pe diagrama $\lg p_{O_2} - T$. Valorile necesare pentru reprezentarea grafică au fost calculate pe baza relaţiilor menţionate. Din datele obţinute se constată că cei mai stabili oxizi sînt FeO şi SO_2; în aer aceşti oxizi încep să disocieze la temperaturi înalte, care nu se ating obişnuit în reactorul de prăjire. SO_3 şi Fe_2O_3 sînt oxizii cei mai puţin stabili. În condiţiile reactorului de prăjire trioxidul de sulf este aproape complet disociat, iar oxidul Fe_2O_3 este stabil pînă la aproximativ 1000°K; la temperaturi mai ridicate se va găsi alături de Fe_3O_4. Consumul practic complet al oxigenului din faza gazoasă în procesul de prăjire favorizează formarea oxidului Fe_3O_4.

Reacţiile corespunzătoare descompunerii termice a sulfurilor se scriu sub forma:

$$2FeS_2 \rightleftharpoons 2FeS + S_2$$
$$2FeS \rightleftharpoons 2Fe + S_2$$

În sistemele Fe—FeS şi FeS—FeS_2 soluţiile solide apar la temperaturi mai mari de 1200°K. De aceea, pînă la astfel de temperaturi, constantele

de echilibru se pot exprima sub formă de Kp, iar relaţiile $Kp = f(T)$ se stabilesc pe baza relaţiilor temodinamice cunoscute. Pentru calcule suficient de exacte se pot folosi relaţiile care redau dependenţa presiunii de echilibru de temperatură.

Astfel:

$$\lg(Kp)_{FeS_2} = \lg p_{S_2(FeS_2)} = 27{,}32 - \frac{21\,460}{T} \quad (N/m^2),$$

şi

$$\lg(Kp)_{FeS} = \lg p_{S_2(FeS)} = 10{,}745 - \frac{14\,430}{T} \quad (N/m^2).$$

Pe diagrama $\lg p_{S_2} - T$ reprezentată în figura II.1.37 sînt indicate curbele de echilibru la disocierea acestor sulfuri, alături de cele ale altor sulfuri posibile. Datele de echilibru arată că sulfurile sînt complet nestabile şi că reacţiile de descompunere termică ale bi-şi monosulfurii sînt ireversibile în condiţiile reactorului de prăjire a piritelor.

Descompunerea termică a sulfatului feric are loc după reacţiile:

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 3SO_3$$
$$SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + 1/2\ O_2$$

Presiunea de disociere se exprimă ca presiune totală deasupra sistemului la echilibru:

$$p = p_{SO_3} + p_{SO_2} + p_{O_2}$$

O relaţie suficient de exactă pentru calculul mărimii p este de forma:

$$\lg p = 12{,}866 - \frac{7847}{T} \quad (N/m^2)$$

Descompunerea termică a sulfatului feros are loc după reacţiile:

$$2FeSO_4 \rightleftarrows 2FeO + 2SO_3$$
$$4FeSO_4 \rightleftarrows 2Fe_2O_3 + 2SO_3 + 2SO_2$$
$$2FeO + 1/2O_2 = Fe_2O_3$$
$$SO_3 \rightleftarrows SO_2 + 1/2\ O_2$$
$$Fe_2O_3 + 3SO_3 \rightleftarrows Fe_2(SO_4)_3$$
$$6FeSO_4 \rightleftarrows 2Fe_2O_3 + Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2$$

Valorile mărimii p sînt redate în tabelul II.1.13.

Tabelul II.1.13

$T°K$	773	873	903	913
$p \cdot 10^{-3}(N/m^2)$	10,664	26,66	39,99	53,32

Pe baza acestor date se constată că, în condiţiile procesului industrial de prăjire oxidantă a piritelor, sulfaţii de fier sînt complet disociaţi.

În sistemul Fe-S-O poate să apară ca fază lichidă, în special o soluţie care să conţină numai oxizi de fier. Apariţia fazei lichide poate fi cercetată de aceea în sistemele binare: Fe-FeO, $FeO-Fe_3O_4$, $Fe_3O_4-Fe_2O_3$. În figura II.1.36 este reprezentată diagrama de echilibru în sistemul Fe-O. Se constată dintr-o astfel de diagramă că, în general, apar topituri la 1423°K pentru amestecuri care conţin 25% O şi la 1371°K pentru cele care conţin 22-24% O.

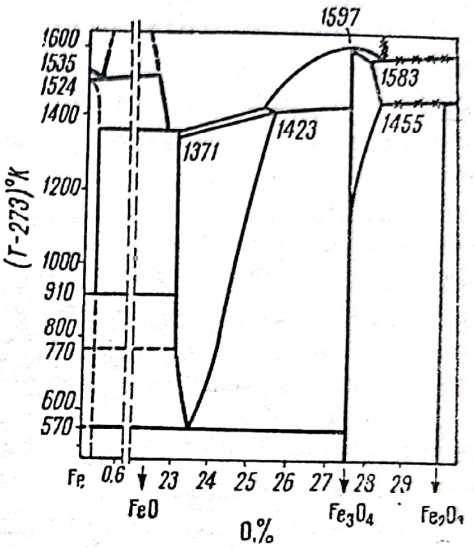


Fig. II.1.36 — Diagrama de echilibru în sistemul Fe—O.

Cercetarea echilibrului reacţiilor dintre componentele sistemului Fe-S-O permite stabilirea condiţiilor de desfăşurare a acestora. Astfel, datorită inexistenţei soluţiilor solide în sistemul FeO-FeS, constanta echilibrului reacţiei

$$FeS + 2FeO \rightleftarrows 3Fe + SO_2 \qquad (II.1.92)$$

poate fi scrisă sub forma:

$$K_p = p_{SO_2}.$$

Pe baza relaţiilor termodinamice cunoscute se poate stabili apoi relaţia:

$$\lg p_{SO_2} = -\frac{19749,7}{T} - 6,648 \lg T - 2,322 \cdot 10^{-3} T - 1,8361 T^2 + 31,835 \ (N/m^2).$$

Se constată că reacţia poate decurge cu formarea bioxidului de sulf la temperaturi mai mari de 2 000°K. În mod similar se poate constata că reacţia

$$3Fe_3O_4 + FeS \rightleftarrows 10FeO + SO_2 \qquad (II.1.93)$$

poate decurge cu formarea de SO_2 numai la temperaturi mai mari de 1400°K. Reacţia

$$10Fe_2O_3 + FeS \rightleftarrows 7Fe_3O_4 + SO_2. \qquad (II.1.94)$$

are loc cu formarea bioxidului de sulf la temperaturi mai mari de 900°K. Reacţiile (II.1.92) şi (II.1.93) nu pot avea loc în condiţiile prăjirii oxidante. Reacţia (II.1.94) în direcţia formării bioxidului de sulf are obişnuit un rol neglijabil; această reacţie stă însă la baza procedeului de oxidare a sulfului din pirită prin intermediul oxidului Fe_2O_3 cu obţinerea gazelor formate practic numai din bioxid de sulf.

Scanned with OKEN Scanner

1.3.3.3.3. Stabilitatea termică a componentelor posibile în masa de reacție reală

Impuritățile posibile în pirită duc la formarea unui mare număr de componente, alături de cele specifice sistemului Fe-S-O. Stabilitatea noilor sulfuri posibile poate fi apreciată pe baza datelor reprezentate pe diagrama $\lg p_{S_2} - T$ din figura II.1.37. Conform acestei diagrame, ordinea de disociere a sulfurilor la temperatura de 973°K este următoarea:

$$CuS-FeS_2-Bi_2S_3-NiS-Sb_2S_3-Ag_2S-SnS-PbS-FeS-W_2S-ZnS-CdS-MnS$$

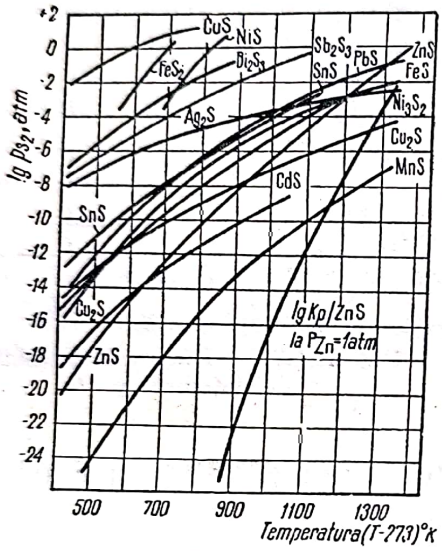


Fig. II.1.37 — Presiunile de echilibru la disocierea sulfurilor.

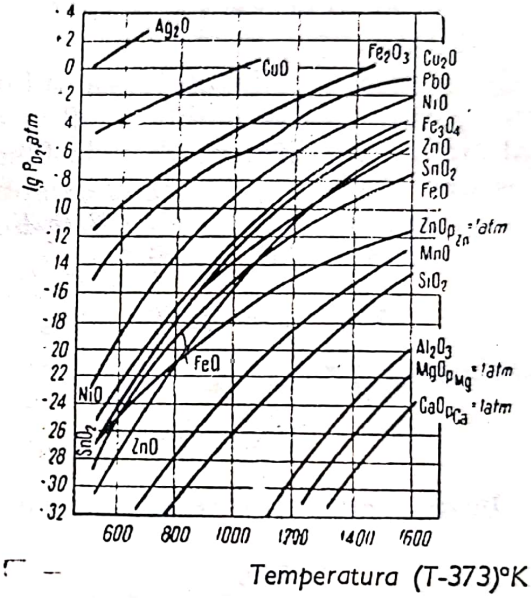


Fig. II.1.38 — Presiunile de echilibru la disocierea oxizilor.

Se poate afirma că, în condițiile oxidării sulfului din pirită cu obținerea bioxidului de sulf, toate sulfurile se descompun termic după reacții ireversibile.

Stabilitatea oxizilor, formați datorită impurităților, poate fi apreciată pe baza diagramei $\lg p_{O_2} - T$, reprezentată în figura II.1.38. Ordinea de disociere a oxizilor, la temperatura de 973°K, este următoarea: Ag_2O-CuO-Fe_2O_3-Cu_2O-PbO-NiO-SnO_2-ZnO-FeO-MnO. Stabilitatea sulfaților se poate aprecia pe baza diagramei reprezentată în figura II.1.39. Conform acestei diagrame ordinea de descompunere a sulfaților pentru o presiune totală de echilibru de $26{,}66 \cdot 10^3$ N/m² este următoarea:

$FeSO_4$-$Fe_2(SO_4)_3$-$CuSO_4$-$CuSO_4$.CuO-$NiSO_4$-$ZnSO_4$-$CoSO_4$-$CaSO_4$. Carbonații posibili în pirită se descompun complet în timpul prăjirii oxidante.

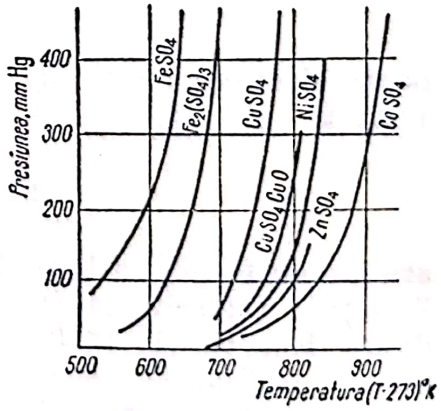


Fig. II.1.39 — Presiunea de echilibru la disocierea sulfaților.

Datele prezentate mai sus arată că sulfurile, ca și carbonații, pot fi complet descompuse în procesul prăjirii piritelor. Cele mai multe impurități pot rămîne în faza solidă sub forma oxizilor. Calciul, magneziul și chiar cobaltul și zincul pot rămîne în faza solidă sub forma sulfaților. Aceste impurități leagă sulful și, ca urmare, constituie cauza principală a unui grad de transformare teoretic al sulfului total mai mic decît unitatea.

Impuritățile determină, în mod obișnuit, apariția de eutectice cu temperatură de topire mult mai scăzută decît cele indicate pe diagrama Fe-O. Astfel, compușii $PbOSiO_2$ și $6PbOSiO_2$ au temperaturi de înmuiere cuprinse între 1 000 și 1070°K, iar compusul $ZnOFe_2O_3$ între 1100 și 1200°K. De aceea, pentru a stabilii temperatura de apariție a fazei lichide în sistem, ar trebui luate în considerație sisteme cu un număr mare de componente; diagramele de echilibru lichid-solid ternare, cuaternare, etc. pot da indicații mereu mai complete asupra acestei temperaturi, cunoscută și sub numele de temperatură de zgurificare. De cele mai multe ori se pot obține rezultate utile pentru conducerea procesului industrial, dacă se fac determinări experimentale directe ale temperaturii de zgurificare.

Problemele legate de formarea compușilor de arsen și de stabilitatea acestora, prezintă importanță în procesul prăjirii piritelor arsenifere. Cercetările de echilibru în acest domeniu au arătat că mispichelul se poate descompune termic după reacțiile:

$$4FeAsS \rightleftarrows 4FeS + As_4$$

$$4FeAsS \rightleftarrows 2FeS + 2FeAs + As_2S_2$$

Arsenul și sulfura de arsen trec în faza gazoasă. În prezența oxigenului arsenul și sulfura de arsen trec în oxidul As_2O_3. În prezența oxizilor de fier pot avea loc și reacțiile de formare a arseniaților în faza solidă:

$$3As_2O_3 + 7/2\ O_2 + 2Fe_3O_4 \rightleftarrows 6FeAsO_4$$

sau:

$$As_2O_3 + O_2 + Fe_2O_3 \rightleftarrows 2FeAsO_4$$

Cercetarea termodinamică a acestor reacții, a arătat, că ele au loc cu formarea arseniaților la temperaturi mai mari de 900°K. În condițiile prăjirii piritelor arsenifere într-un reactor cu un singur strat fluidizat, cea mai mare parte a arsenului rămîne în cenușă sub forma arseniatului.

1.3.3.4. Modelarea procesului

1.3.3.4.1. Modelarea macrocinetică

Procesul oxidării sulfului din pirită la bioxid de sulf se poate desfășura conform mecanismului macrocinetic reprezentat în figura II.1.33, după modelul macrocinetic transfer oxigen prin faza gazoasă, transfer oxigen

Scanned with OKEN Scanner

prin crustă, adsorbţie oxigen, reacţie, formare şi creştere de germeni. Ultimele modele pot fi reunite ca model macrocinetic de transformare.

Deoarece reacţia de oxidare este ireversibilă, modelul macrocinetic transfer oxigen prin faza gazoasă se poate exprima prin ecuaţia:

$$-\frac{dn_{O_2}}{S d\tau} = K_T C_{O_2}, \qquad \text{(II.1.95)}$$

sau, ţinînd seama de stoichiometria procesului, prin ecuaţia:

$$-\frac{dn_S}{S d\tau} = \frac{8}{11} K_T C_{O_2}. \qquad \text{(II.1.96)}$$

Modelul macrocinetic transfer prin crustă se exprimă prin ecuaţia cunoscută:

$$-\frac{dn_{O_2}}{S d\tau} = D_{O_2} \frac{dC_{O_2}}{dx} \qquad \text{(II.1.97)}$$

Modelul macrocinetic transformare poate fi exprimat prin ecuaţia:

$$-\frac{dn_{O_2}}{S d\tau} = K C_{O_2}^m \quad \text{sau} \quad -\frac{dn_S}{S d\tau} = \frac{8}{11} K C_{O_2}^m. \qquad \text{(II.1.98)}$$

1.3.3.4.2. Metode pentru descrierea matematică

Pentru descrierea matematică a procesului de prăjire oxidantă a piritei se poate face apel, în primul rînd, aşa cum s-a arătat în cadrul procesului tip adsorbţie-reacţie-formare şi creştere de germeni, la modelul matematic al granulei. Granula iniţială de pirită se acoperă cu o crustă de oxizi, a cărei grosime creşte odată cu desfăşurarea procesului. Variaţia de volum este relativ neglijabilă şi, ca urmare, se poate considera că raza iniţială a granulei R rămîne neschimbată. Final se obţine o granulă formată din oxizi şi impurităţile rămase în faza solidă. Se admite că reacţia are loc pe suprafaţa sîmburelui nereacţionat.

În cazul desfăşurării procesului de prăjire după modelul macrocinetic transfer prin faza gazoasă se pot folosi, pentru descrierea matematică şi metodele bazate pe modele fizice.

1.3.3.4.3. Descrierea matematică după modelul macrocinetic transfer oxigen prin faza gazoasă

Dacă procesul se desfăşoară după modelul macrocinetic transfer prin faza gazoasă, ecuaţia (II.1.96) poate fi adusă, conform celor indicate la I.7.6.3., la forma:

$$\frac{\rho^* R}{3} \frac{d\eta}{d\tau} = \frac{8}{11} K_T C_{O_2}.$$

Prin integrare, considerînd $C_{O_2} = ct.$ se obține:

$$\tau = \frac{11}{24} \frac{\rho^* R}{K_T C_{O_2}} \eta. \qquad \text{(II.1.99)}$$

Timpul de consum al granulei este exprimat prin relația:

$$\tau_0 = \frac{11}{24} \frac{\rho^* R}{K_T C_{O_2}}.$$

Aceste ecuații descriu matematic și desfășurarea procesului într-un reactor cu deplasare ideală a granulelor, care au inițial aceeași mărime. Dacă granulele au mărimi diferite se face apel și la ecuația (I.7.41). Dacă reactorul poate fi considerat ca fiind de tipul amestecare ideală a granulelor se face apel la ecuațiile (I.7.40) și (I.7.43).

Corelarea factorilor cinetici a fost efectuată de A. M. Malet, la desfășurarea prăjirii piritei în strat fluidizat după modelul macrocinetic transfer oxigen prin faza gazoasă, prin intermediul analizei dimensionale.

Pe baza cercetărilor sale experimentale, Malet ajunge la concluzia că procesul de prăjire a piritei poate fi exprimat prin relația funcțională:

$$f(m_s,\ m_s^o,\ d,\ D,\ \tau,\ w,\ \alpha,\ C_{O_2},\ \rho,\ \mu) = 0 \qquad \text{(II.1.100)}$$

m_s este cantitatea de sulf ars; m_s^o — cantitatea de sulf încărcată; d — diametrul maxim al granulelor; D — diametrul reactorului în zona grătarului; τ — timpul mediu de staționare al granulelor; w — viteza liniară a gazelor la temperatură de lucru; α — excesul de aer; C_{O_2} — concentrația oxigenului; ρ și μ — densitatea și vîscozitatea gazului. În cazul cînd procesul are loc într-un regim izoterm, cu un anumit coeficient al excesului de aer, la valori constante ale densității și vîscozității gazului și la o concentrație constantă a oxigenului, relația II.1.100 poate fi simplificată. În condițiile menționate procesul se poate exprima prin relația:

$$\varphi(\eta_s,\ d,\ D,\ \tau,\ w) = 0.$$

Prin analiză dimensională se poate ajunge la o ecuație criterială de forma:

$$\eta_s = A \left[\frac{\tau \cdot w}{d}\right]^m \cdot \left[\frac{D}{d}\right]^n. \qquad \text{(II.1.101)}$$

Pentru stabilirea coeficienților A, m, n, s-au efectuat experimentări la scară de laborator, de pilot și chiar la scară industrială. Pentru temperatura de 1073°K și desfășurarea procesului în reactorul industrial, acesta este descris de către relația:

$$\eta_s = 0{,}882 \left[\frac{\tau \cdot w}{d}\right]^{0{,}0035} \cdot \left[\frac{D}{d}\right]^{0{,}0065}.$$

Scanned with OKEN Scanner

1.3.3.4.4. Descrierea matematică la desfășurarea procesului după modelul macrocinetic transfer oxigen prin crustă

Pe baza ecuației cinetice a procesului (II.1.97) și metodei indicate la I.7.6.4, se ajunge la ecuația:

$$\left[\frac{1}{(1-\eta)^{1/3}} - 1\right]\frac{d\eta}{d\tau} = 3\,\frac{11}{8}\,\frac{D_{O_2}}{\rho^* R^2}\,C_{O_2}.$$

Prin integrare, la $C_{O_2} = ct$ se obține relația:

$$\tau = \frac{11\rho^* R^2}{48\,D_{O_2}C_{O_2}}\,[1 - 3(1-\eta)^{2/3} + 2(1-\eta)]. \qquad \text{(II.1.102)}$$

Durata de consum a întregii granule (τ_0) se exprimă prin relația:

$$\tau_0 = \frac{11\rho^* R^2}{48\,D_{O_2}C_{O_2}}.$$

Trecerea de la descrierea procesului într-o granulă, la descrierea acestuia în reactor, se face după metodele indicate în partea I paragraful I.7.6.4.

1.3.3.4.5. Descrierea matematică la desfășurarea procesului după modelul macrocinetic proces de transformare

La desfășurarea procesului după modelul macrocinetic proces de transformare, ecuația cinetică a acestuia a fost exprimată prin relația (II.1.98), adică prin ecuația cinetică formală a reacției chimice. Nu sînt suficiente date cinetice pentru a face apel și la cinetica celorlalte procese elementare de transformare.

Relația (II.1.98) poate fi adusă, pe baza modelului granulei, la forma:

$$\frac{\rho^* R}{3(1-\eta)^{2/3}}\,\frac{d\eta}{d\tau} = K_1 C_{O_2}^m.$$

Prin integrare, considerînd concentrația oxigenului constantă, se ajunge la relația:

$$\tau = \frac{\rho^* R}{KC_{O_2}}\,[1 - (1-\eta)^{1/3}]. \qquad \text{(II.1.103)}$$

Durata de consum a întregii granule este exprimată prin ecuația:

$$\tau_0 = \frac{\rho^* R}{KC_{O_2}}.$$

Trecerea de la granulă la ansamblul de granule din reactor se efectuează în conformitate cu metodica expusă la I.7.6.2.

Scanned with OKEN Scanner

1.3.3.5. Analiza procesului prăjirii oxidante a piritei

1.3.3.5.1. Datele experimentale asupra modelelor macrocinetice

Mecanismul macrocinetic al procesului prăjirii oxidante a piritelor a fost cercetat de un număr relativ mare de autori. Condiţiile de experimentare folosite au fost diverse: prăjirea în luntriţă, într-un reactor experimental în suspensie, într-un reactor experimental în strat fluidizat, etc. Cele mai recente cercetări s-au efectuat în condiţiile stratului fluidizat, deoarece reactorul corespunzător are astăzi cea mai mare utilizare.

În figura II.1.40 este reprezentată pentru diferite temperaturi diagrama cinetică conţinut de sulf nears — timp şi diagrama lg K — $1/T$, obţinute experimental de către A. M. Maleţ în condiţiile stratului fluidizat. Din ultima diagramă se constată că procesul se desfăşoară pentru gradul de desulfurare de 50% corespunzător construcţiei acestei diagrame şi în intervalul 740—1080°K, după trei legităţi. Valoarea energiei aparente de activare corespunzătoare segmentului AB din domeniul temperaturilor joase este de 29,26 . 10^4 j/mol, cea corespunzătoare segmentului BC de 15,13 . 10^4 j/mol şi cea corespunzătoare segmentului CD de 1,734 . 10^4 j/mol. Pe baza acestor date, A. M. Maleţ consideră că procesul se desfăşoară la temperaturi joase după un model macrocinetic proces de transformare, la temperaturi ridicate după un model macrocinetic proces de transfer, iar la temperaturi medii după un model combinat. În ceea ce priveşte modelul macrocinetic proces de transfer, acesta este cel de transfer al oxigenului prin faza gazoasă, la folosirea granulelor cu dimensiuni pînă la 1 mm şi de transfer al oxigenului prin crustă, la folosirea granulelor cu dimensiuni mai mari. C. Calistru şi I. Gri-

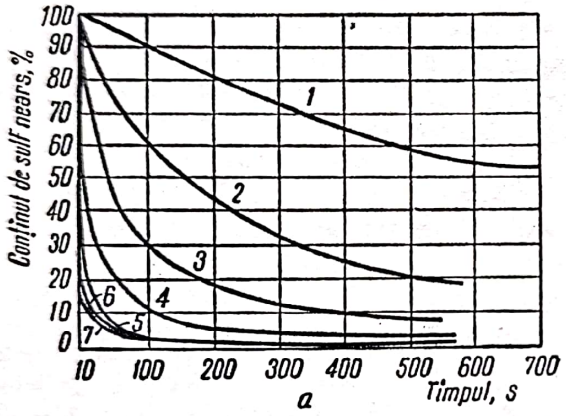


Fig. II.1.40 — Diagrama cantitatea de sulf nears (%) — timp *1* — 743°K; *2* — 763°K; *3* — 793°K; *4* — 874°K; *5* — 904°K; *6* — 925°K; *7* — 973°K; 1025°K; 1083°K.

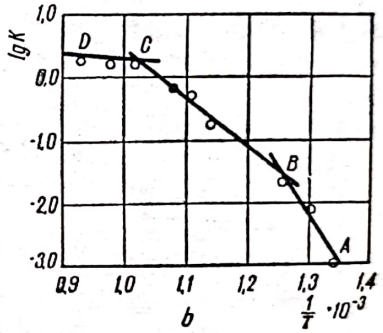


Fig. II.1.40 b — Diagrama lg $K - 1/T$

goriu cercetînd cinetica procesului prăjirii piritei, în condiţiile care permit studiul procesului într-o singură granulă, au arătat că descrierea se poate face după modelul granulei cu sîmbure nereacţionat şi că în reactorul cu strat fluidizat, procesul poate fi descris prin modelul macrocinetic transfer prin faza gazoasă, sau transfer prin crustă.

1.3.3.5.2. Cuptoare mecanice polietajate

Cuptorul mecanic este format, conform cu secţiunea verticală reprezentată în figura II.1.41, dintr-un cilindru vertical confecţionat din tablă de oţel, căptuşit în interior cu cărămidă refractară. Cuptorul este despărţit

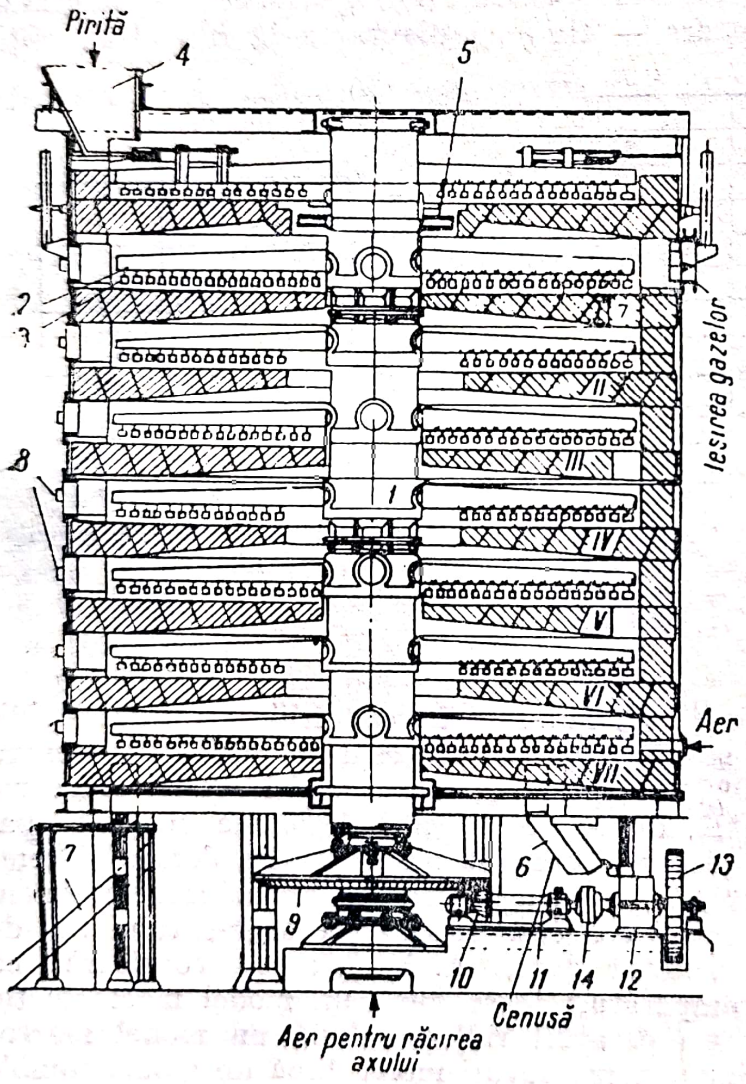


Fig. II.1.41 — Secţiunea verticală a cuptorului mecanic polietajat.
1 — arbore; *2* — braţe; *3* — dinţi; *4* — buncăr; *5* — alimentator; *6,7* — jgheaburi; *8* — uşi; *9* — roată dinţată mare; *10* — roată dinţată motoare; *11* — ax orizontal; *12* — reductor de viteză; *13* — roată de transmisie; *14* — cuplaj, mufă de racordare.

în înălţime în etaje, separate prin platforme, construite de asemenea din cărămidă refractară. Numărul de etaje variază. În figură sînt indicate opt etaje din care şapte pentru prăjire şi unul pentru uscarea piritei. Platformele fără soţ sînt prevăzute cu orificii, pentru trecerea piritei şi gazelor,

plasate la periferie, iar cele cu soţ cu orificii aşezate în jurul arborelui, care trece prin centrul cuptorului. Arborele (*1*) se compune din trei părţi separate, legate între ele cu buloane. Pe acest arbore, deasupra fiecărei platforme, sînt aşezate cîte două braţe (*2*), prevăzute cu dinţi (*3*). Arborele, solidar cu braţele, se roteşte, fiind pus în mişcare prin intermediul roţii dinţate mari (*9*), roţii dinţate motoare (*10*) montată pe axul orizontal (*11*), mufei de racordare (*14*), reductorului de viteză (*12*) şi roţii de transmisie (*13*). Pentru deservirea cuptorului sînt prevăzute pe fiecare etaj patru portiţe (*8*). Fiecare din acestea are o ferestruică, închisă cu un şubăr, pentru observarea platformei de lucru. Aerul necesar intră prin douăsprezece guri de aer plasate la distanţe uniforme, în peretele etajului de jos. Răcirea arborelui şi braţelor se face cu aer.

Pirita cade din buncărul (*4*), prin intermediul alimentatorului platformei de uscare, la periferia acestei platforme şi este deplasată de către dinţii braţelor către centrul platformei. De aici, prin intermediul alimentatorului platformei de lucru (*5*), se mişcă dinspre centrul cuptorului spre marginea acesteia. Prin intermediul celor opt orificii, plasate la distanţe uniforme la periferia platformei, pirita cade pe cea de a doua platformă de lucru. Aici pirita este răscolită şi deplasată de la periferie la centru; prin orificiile din jurul arborelui cade pe cea de a treia platformă de lucru. De pe ultimul etaj, cenuşa se scurge prin jgheaburile (*6*) şi (*7*). Gazele trec în contracurent cu pirita, prin aceleaşi orificii, ieşind din primul etaj de lucru în conducta principală de gaze. În unele cuptoare se practică recircularea gazelor. O parte din gazele sulfuroase se separă din curentul principal, chiar la ieşirea din cuptor şi după ce trece printr-un recuperator de căldură este reintrodusă în cuptor. Recircularea permite o mai bună reglare a temperaturii şi o atmosferă reducătoare mai uniformă.

Funcţionarea normală a cuptorului mecanic este caracterizată prin valoarea indicilor de funcţionare şi, în special, prin: productivitatea, calitatea gazelor sulfuroase, conţinutul sulfului nears din cenuşă, temperatura gazelor din cuptor şi a aerului la ieşirea din arbore. Pentru a asigura o productivitate cît mai mare şi pentru a menţine valorile celorlalţi indici trebuie respectate anumite condiţii şi în special: debit constant de alimentare cu pirită, debit constant al gazelor sulfuroase, regim termic normal în fiecare etaj. Prin îmbunătăţiri aduse funcţionării cuptoarelor mecanice etajate s-a mărit productivitatea specifică de la circa 100 kg/$/m^2$.24 ore la peste 200 kg/m^2.24 ore.

Conţinutul de sulf în cenuşă atinge valoarea de 1,3%, iar a arsenului 0,06%. Concentraţia bioxidului de sulf în gazele fără recirculaţie este obişnuit de 8—9%SO_2, iar în cazul recirculării de 10—11%SO_2. Concentraţia trioxidului de sulf ajunge pînă la sub 0,2%SO_3.

Cuptoarele mecanice etajate au, datorită modului în care are loc contactul dintre pirită şi aer, o productivitate specifică mică în comparaţie cu cuptoarele în suspensie, sau cele în care prăjirea are loc în strat fluidizat. Cu toate acestea, cuptoarele mecanice se mai folosesc în instalaţiile contemporane, deoarece permit obţinerea cenuşei de calitate, cu un con-

Scanned with OKEN Scanner

ţinut mic de arsen şi plumb, cenuşă care se leşiază uşor şi gaze cu un conţinut relativ mic de praf. Menţinerea acestui tip de reactoare a impus introducerea reglării automate şi a recuperării de căldură, operaţii care nu erau efectuate în trecut. Prin recuperarea căldurii s-a putut ajunge şi la aceste tipuri de reactoare, la o producţie de 0,8—0,9 t.abur/1 tonă pirită cu 45% S. În figura II.1.42 este reprezentată o instalaţie de recuperare a căldurii degajate în cuptorul mecanic.

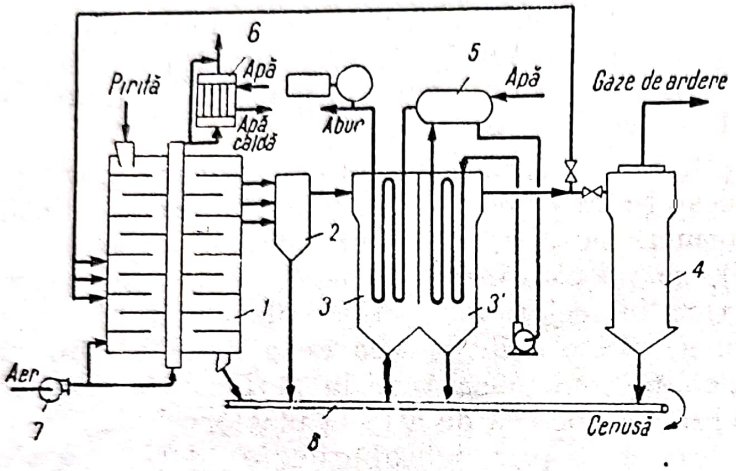


Fig. II.1.42 — Schema cuptorului mecanic polietajat cu recuperare de căldură.

1 — cuptor; *2,4* — ciclon; *3* — supraîncălzitor; *3'* — evaporator; *5* — cazan abur; *6* — recuperator tubular; *7* — suflantă aer; *8* — transportor cenuşă.

Gazele sulfuroase obţinute în cuptorul polietajat (*1*) trec în ciclonul (*2*), apoi în cazanul recuperator (*3—3'*). La ieşirea din recuperator, gazele trec în ciclonul (*4*) şi apoi în instalaţia de purificare uscată. Aerul pentru oxidare este adus în cuptor prin suflanta (*7*). Aerul de răcire a arborelui este trecut în recuperatorul tubular (*6*) care furnizează apă caldă sau abur la 1—2 atm. Apa de la reţea se introduce în domul separator (*5*) şi de aici în evaporatorul (*3'*). Aburul separat în dom se introduce în supraîncălzitorul (*3*). Cenuşa rezultată este evacuată cu ajutorul transportorului (*8*).

1.3.3.5.3. Cuptoare pentru prăjirea piritelor nearsenifere în strat fluidizat

Pirita, fără sau cu un conţinut redus în arsen se prăjeşte, practic, numai în strat fluidizat şi anume, în cuptoare cu un singur strat. Aceste tipuri de reactoare au productivitate specifică mare, permit recuperarea căldurii şi reglarea automată. Reactorul de prăjire cu un singur strat fluidizat diferă prin capacitatea, forma constructivă şi modul de recuperare a căldurii. În figura II.1.43 este reprezentată schema unui astfel de reactor. Acesta este construit dintr-o manta de oţel căptuşită cu cărămidă refractară (*7*). Cuptorul este prevăzut la partea inferioară cu un con de alimentare cu aer (*3*), deasupra căruia se montează grătarul (*4*) şi serpentina de răcire (*10*) construită din ţeavă de oţel sicromal. În partea inferioară se află, de asemenea, orificiile pentru introducerea injectoarelor de pornire (*11*) şi ştuţul de evacuare a cenuşii. (*8*). Canalul de legătură (*1*) de la partea superioară este prevăzut cu

clapeta (*9*) care înlătură pericolul de explozie la creşterea presiunii în cuptor. Pirita este introdusă în cuptor prin alimentatorul (*2*), în camera de prăjire (*5*). Gazele sulfuroase rezultate trec în camera superioară (*6*) şi apoi prin canalul de legătură (*1*) părăsesc reactorul.

În figura II.1.44, este indicată schema unei instalaţii de prăjire cu un strat fluidizat, în care este scoasă în evidenţă instalaţia de recuperare a căldurii. Aerul necesar pentru prăjire este introdus cu ajutorul suflantei (*1*) în conul de aer (*2*), fiind distribuit prin grătarul (*3*) în

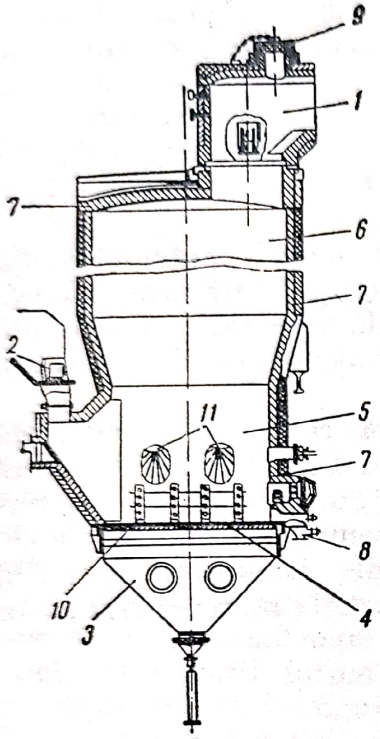


Fig. II.1.43 — Cuptorul de prăjire a piritei într-un singur strat fluidizat.

1 — canal de legătură; *2* — gură de alimentare; *3* — con de alimentare cu aer; *4* — grătar; *5* — cameră de prăjire; *6* — cameră superioară; *7* — zidărie din cărămidă refractară; *8* — ştuţ pentru evacuarea cenuşii; *9* — clapetă de explozie; *10* — serpentină de răcire; *11* — goluri pentru montat injectoarele de păcură.

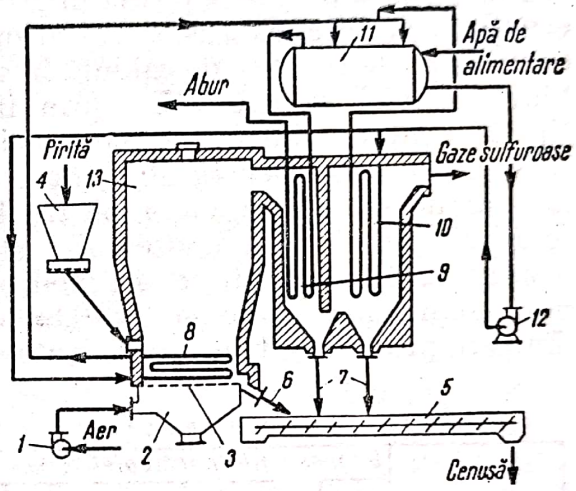


Fig. II.1.44 — Schema instalaţiei de prăjire a piritei în strat fluidizat.

1 — suflantă; *2* — con de aer; *3* — grătar; *4* — buncăr; *5* — transportor de cenuşă; *6,7* — conductă pentru evacuarea cenuşei; *8,10* — ţevi fierbătoare; *9* — supraîncălzitor de abur; *11* — separator de abur; *12* — pompă de apă; *13* — spaţiu de liniştire.

strat. La ieşirea din stratul fluidizat gazele sulfuroase cu particule fine de pirită trec în spaţiul de liniştire (*13*), în cazanul recuperator şi de aici, în instalaţia de purificare. Pirita este introdusă prin intermediul buncărului (*4*), iar cenuşa neantrenată este scoasă prin ştuţul (*6*). Cenuşa evacuată din cuptor (*6*) şi din recuperator (*7*) este evacuată prin transportorul (*5*). Temperatura stratului fluidizat este menţinută prin intermediul serpentinelor (*8*), iar căldura gazelor este luată prin intermediul ţevilor (*9*), care alcătuiesc supraîncălzitorul de abur şi ţevile fierbătoare (*10*). Apa de alimentare este introdusă în separatorul de aburi (*11*) şi din acesta este trimisă concomitent, cu ajutorul pompei (*12*), pe două trasee paralele, în ţevile fierbătoare (*8*) şi (*10*).

Scanned with OKEN Scanner

Amestecul de apă şi abur este readus din aceste ţevi în separatorul (*11*). Aburul este supraîncălzit în supraîncălzitorul (*9*).

În unele instalaţii cazanul recuperator a fost înlocuit cu un schimbător de căldură, în care se încălzeşte aerul introdus în stratul fluidizat, cît şi aerul folosit pentru diluare. Aburul se produce numai în stratul fluidizat. Condiţiile extrem de favorabile pentru recuperarea căldurii în strat, datorită coeficienţilor mari de transfer de căldură, cer o suprafaţă de schimb de numai aproximativ 6m², pentru fiecare tonă de abur obţinută în elementele din strat. Cantitatea totală de abur produsă, dependentă de cantitatea de căldură produsă şi de pierderi, variază între 1 şi 1,5 tone abur pentru 1 tonă pirită cu 53% S.

Procesul de prăjire a piritei în strat fluidizat este descris matematic prin ecuaţiile stabilite mai sus. Coeficientul de transfer de masă prin faza gazoasă, coeficienţii de transfer de căldură în strat, din strat la un perete, ca şi factorii hidrodinamici se determină prin intermediul ecuaţiilor specifice acestui tip de contact dintre granulele solide şi gaz.

Se poate folosi pentru alimentare pirită obişnuită, concasată şi măcinată la granule sub 6 mm, cît şi pirită flotată. Practica industrială a arătat că folosirea piritelor cu limite largi ale compoziţiei granulometrice are totdeauna rezultate pozitive. În mod obişnuit, dimensiunile granulelor de cenuşă reprezintă aproximativ 0,89 din dimensiunile granulelor de pirită din care provin. Datele experimentale arată că repartiţia mărimii granulelor

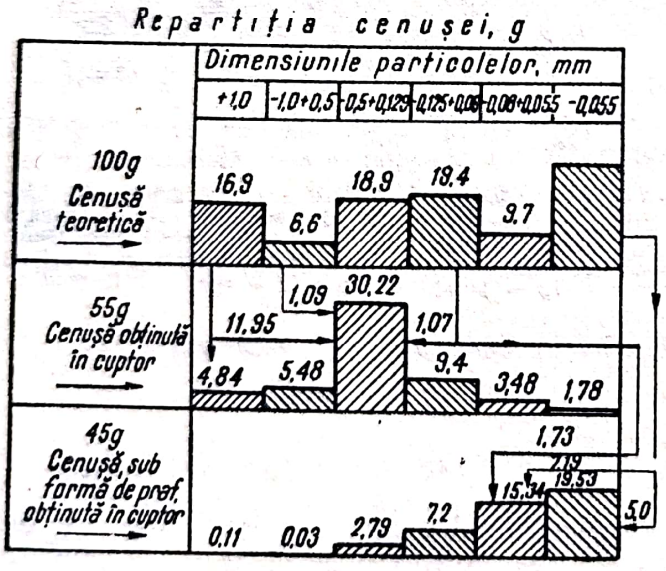


Fig. II.1.45 — Datele analizei granulometrice prin metoda sitelor.

arse este alta decît aceea corespunzătoare după granulele mamă. În figura II.1.45, sînt indicate datele unor analize granulometrice referitoare la cenuşa care trebuie să rezulte teoretic, la cenuşa reală grosieră şi cea fină. Se constată că, în condiţiile stratului fluidizat, particulele mari de pirită tind să se mărunţească iar cele mici să se mărească. Primul fenomen, mai puţin marcant, se datoreşte măcinării mecanice cauzată de ciocnirile dintre granule, cît şi „exploziei" granulelor mari la disocierea violentă a bisulfurii.

Scanned with OKEN Scanner

Al doilea fenomen, mai intens ca primul, este determinat de aglomerarea granulelor. Fenomenele menţionate depind de un număr mare de factori: compoziţia granulometrică iniţială, concentraţia solidului în strat, temperatura stratului, temperatura de zgurificare, conţinutul sulfului în pirită, textura, etc. Granulele părăsesc stratul fluidizat, în cea mai mare parte, prin antrenare. Deasupra stratului fluidizat procesul de prăjire continuă, de această dată în condiţiile suspensiei. Temperatura din această zonă este

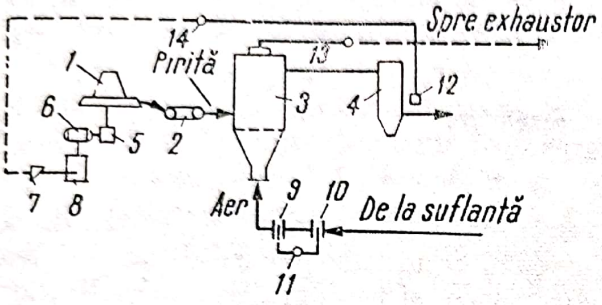


Fig. II.1.46 — Schema reglării automate a cuptorului de prăjire a piritei în strat fluidizat.

1 — taler de alimentare; *2* — transportor; *3* — reactor de prăjire; *4* — ciclon; *5* — reductor; *6* — motor; *7* — servomotor pneumatic; *8* — element de execuţie; *9* — diafragmă; *10* — ventil; *11,13,14,* — regulatoare; *12* — traductor.

mai mare ca în strat. Valoarea maximă a acesteia este impusă de fenomenul topirii granulelor şi lipirii lor de pereţii aparatelor şi conductelor. De multe ori temperatura în strat este menţinută între 1000 °K şi 1050 °K, iar la boltă este de 1100—1150 °K. Temperatura relativ înaltă de la bolta reactorului determină şi micşorarea concentraţiei trioxidului de sulf, care scade sub 0,2% SO_3. La micşorarea acestui procent contribuie şi scoaterea gazelor sulfuroase cu un procent mare în bioxid de sulf, în genere, între 12 şi 14% SO_2.

Schema reglării automate a reactorului de prăjire cu un strat fluidizat este reprezentată în figura II.1.46. Prin reglare se menţine constant debitul de aer, debitul şi compoziţia gazelor finale, cît şi înălţimea stratului. Pentru menţinerea constantă a debitului de aer este plasată diafragma (*9*), care transmite impulsul regulatorului (*11*) şi acesta comandă ventilul (*10*). Reglarea concentraţiei gazelor sulfuroase în bioxid de sulf se face cu ajutorul regulatorului (*14*) şi traductorului (*12*). Acest regulator primeşte impulsul fie de la un termocuplu, fie de la un analizor de bioxid de sulf, plasat după cazanul recuperator, comandă prin servomotorul pneumatic (*7*) şi elementul (*8*) modificînd turaţia motorului (*6*), care, prin intermediul reductorului (5) determină modificarea turaţiei talerului de alimentare (*1*) şi prin aceasta modificarea debitului de alimentare cu pirită a benzii transportoare (*2*). Regulatorul (*13*) asigură menţinerea unui vacuum constant la partea superioară a reactorului (*3*), prin corectarea poziţiei paletei plasate pe conducta de evacuare, înainte de exhaustor.

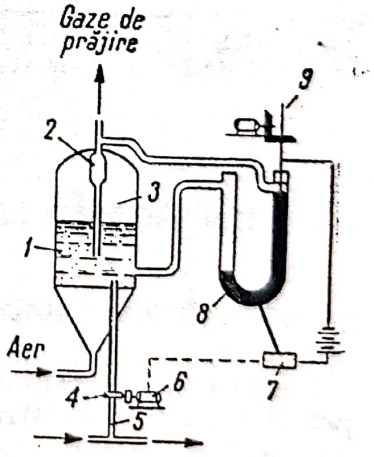


Fig. II.1.47 — Schema reglării nivelului stratului fluidizat.

1 — cuptor; *2* — ciclon; *3* — conductă de retur; *4* — ventil; *5* — conductă de evacuare; *6* — servomotor; *7* — releu; *8* — manometru diferenţial; *9* — tijă.

În figura II.1.47 este reprezentată schema reglării înălţimii stratului fluidizat. Manometrul di-

ferențial (*8*) măsoară căderea de presiune în stratul (*1*), care este o funcție de înălțimea acestuia. Dacă înălțimea stratului depășește valoarea de consemn, mercurul urcă în ramura din dreapta a manometrului diferențial, închide circuitul care duce la releul (*7*), intră în funcție servomotorul (*6*), care deschide corespunzător ventilul de evacuare a cenușii (*4*) în colectorul (*5*). La scăderea nivelului stratului sub valoarea fixată, circuitul se deschide servomotorul se rotește în sens invers și închide ventilul (*4*). Înălțimea prescrisă este fixată de poziția capătului inferior al tijei (*9*), deplasabilă pe verticală. Gazele rezultate sînt evacuate prin conducta (*3*) și ciclonul (*2*).

1.3.3.5.4. Cuptoare pentru prăjirea piritelor arsenifere în strat fluidizat

Pentru a realiza prăjirea piritelor arsenifere sînt necesare cel puțin două straturi fluidizate; în primul strat se creează condițiile pentru dezarsenierea piritei, respectiv conținut mic de oxigen în gaze și temperatură coborîtă, iar în cel de al doilea pentru oxidarea completă a monosulfurii de fier. În acest scop se pot folosi fie două reactore obișnuite, fiecare cu cîte un strat fluidizat, montate consecutiv, fie „reactorul cu strat fluidizat în două trepte" reprezentat în figura II.1.48 sau reactoare cu straturi suprapuse. În această figură sînt indicate și condițiile specifice fiecărui strat. Prăjirea piritelor arsenifere în reactoare cu mai multe straturi, necesită încă cercetări pentru creșterea eficienței instalațiilor respective.

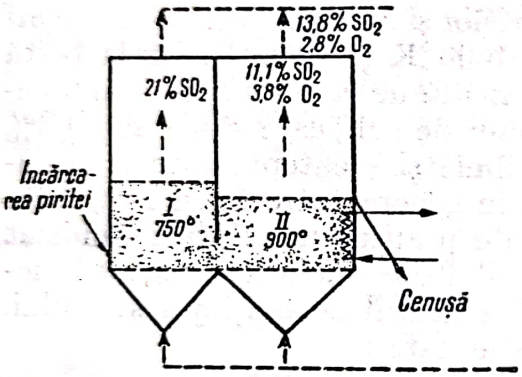


Fig. II.1.48. — Reactorul cu strat fluidizat în două trepte.

1.4. PURIFICAREA ȘI USCAREA GAZELOR SULFUROASE

1.4.1. Necesitatea și metodele de purificare a gazelor sulfuroase

Cercetarea procesului oxidării catalitice a bioxidului de sulf a arătat că nu pot fi introduse în stratul de catalizator gazele care conțin impurități cu comportare de otrăvuri. Natura impurităților gazelor sulfuroase depinde de proveniența gazelor sulfuroase. Din această cauză însăși problema purificării trebuie considerată funcție de proveniența gazelor sulfuroase.

Gazele sulfuroase obținute prin arderea sulfului sînt lipsite, de cele mai multe ori, de impurități dăunătoare și nu necesită instalații speciale pentru purificare. De aceea, gazele sulfuroase obținute din sulf se introduc direct în reactorul de contact.

Gazele sulfuroase provenite din minereurile sulfuroase au totdeauna cantităţi apreciabile de praf şi, de multe ori, impurităţi dăunătoare de arsen. Este de asemenea posibilă existenţa fluorului care reacţionează cu siliciul din suportul catalizatorului. Prezenţa prafului şi arsenului impun purificarea gazelor înainte de introducerea lor în reactorul catalitic. Purificarea se poate realiza prin metode diferite. În alegerea unei metode este însă necesar să se ţină seama că instalaţia de purificare poate mări apreciabil preţul acidului sulfuric, în raport cu cel al acidului obţinut din sulf.

Cantitatea de praf din gazele sulfuroase provenite din minereuri sulfuroase depinde de tipul reactorului şi condiţiile de obţinere ale acestor gaze. Impurităţile întîlnite frecvent în faza gazoasă sînt: trioxidul de sulf, trioxidul de arsen, bioxidul de seleniu şi vaporii de apă. Conţinutul acestor impurităţi depinde firește de natura minereului şi de condiţiile de prăjire. Astfel, la prăjirea piritelor conţinutul în trioxid de sulf variază între 0,06—0,5% SO_3, al arsenului între 0—40 mg As_2O_3/Nm^3 şi cel al bioxidului de seleniu ajunge pînă la 20 mg/Nm^3.

Gazele care rezultă din reactorul de oxidare a sulfului pot fi menţinute, indiferent de metoda de recuperare a căldurii folosite, la o temperatură care să le permită introducerea în reactorul catalitic. Purificarea acestor gaze poate fi realizată, funcţie de impurităţile existente, la o astfel de temperatură sau la o temperatură mult mai coborîtă. Purificarea la temperatură ridicată, numită şi purificare caldă sau uscată, poate fi folosită numai în absenţa arsenului din gaze şi în condiţiile cînd valorificarea seleniului nu este rentabilă. Eliminarea arsenului se poate face, practic, prin condensare şi absorbţie. Condensarea se poate efectua, conform datelor de echilibru dintre fazele $[As_2O_3]_g$ şi $[As_2O_3]_s$ reprezentate în tabelul II.1.14 la temperaturi relativ joase. Înainte de a se ajunge însă la o astfel de temperatură are loc condensarea vaporilor de acid sulfuric, urmată de absorbţia anhidridei arsenioase şi respectiv a bioxidului de seleniu.

Tabelul II.1.14

$T°K$	573	473	373	353	333
$p_{As_2O_3}$ (N/m^2)	$12 \cdot 10^3$	296	$4{,}66 \cdot 10^{-2}$	$2{,}66 \cdot 10^{-3}$	$2{,}66 \cdot 10^{-5}$

Condensarea vaporilor de acid sulfuric se poate efectua pe o suprafaţă cu formarea unui strat de lichid, sau simultan pe o suprafaţă şi în volumul fazei gazoase cu formarea unui strat de lichid dar şi a picăturilor de acid sulfuric. Apariţia ceţii este dăunătoare deoarece, conţinînd arsen, trebuie eliminată din faza gazoasă. Metodele de eliminare a arsenului pot fi, aşa dar, grupate în două; metode de purificare fără formare şi cu formare de ceaţă.

Scanned with OKEN Scanner

1.4.2. Purificarea uscată

Această metodă de purificare se reduce la eliminarea prafului din gazele sulfuroase. Purificarea uscată constituie singura metodă de purificare în cazul absenţei arsenului în minereurile sulfuroase sau, în cazul prezenţei arsenului în minereuri, în situaţia în care se neglijează valoarea cenuşilor pentru siderurgie şi se obţin gaze sulfuroase într-un reactor cu un singur strat de fluidizare. În celelalte cazuri purificarea uscată este o etapă de purificare a gazelor sulfuroase obţinute din minereurile sulfuroase.

Eliminarea prafului din gazele sulfuroase se efectuează prin purificare mecanică, utilizînd cicloanele şi prin purificare electrică utilizînd filtrele electrice uscate. În cazul cînd eliminarea prafului prin metoda uscată este numai o etapă a purificării, conţinutul în praf al gazelor la ieşirea din filtrul electric ajunge obişnuit la 0,20—0,15 g/Nm³. Dacă purificarea uscată este singura metodă de purificare din linia de acid sulfuric, trebuie să se realizeze o purificare pe cît posibil mai înaintată pentru a impurifica cît mai puţin catalizatorul.

Folosirea metodei, uscate, ca singură metodă de purificare a gazelor provenite din minereuri sulfuroase, s-a concretizat la scară industrială în U.R.S.S. sub forma unor linii de 500 t/zi şi 1 000 t/zi sub numele de „procedeul S.O" (suhaia ocistka). După datele obţinute în aceste linii, conţinutul în praf la intrarea în reactorul catalitic a ajuns la 30—15 mg/Nm³. De asemenea, s-a constatat că efectul prafului precum şi al florului şi chiar al arsenului, se resimte mai ales asupra primului strat de catalizator, care a trebuit să fie cernut şi completat în fiecare an, în timp ce straturile celelalte au trebuit să fie înlocuite numai după cinci ani de funcţionare. În figura II.1.49 este reprezentată schema procedeului sovietic S.O. Se constată că în linia tehnologică reprezentată, are loc purificare numai prin intermediul cicloanelor şi filtrului electric uscat.

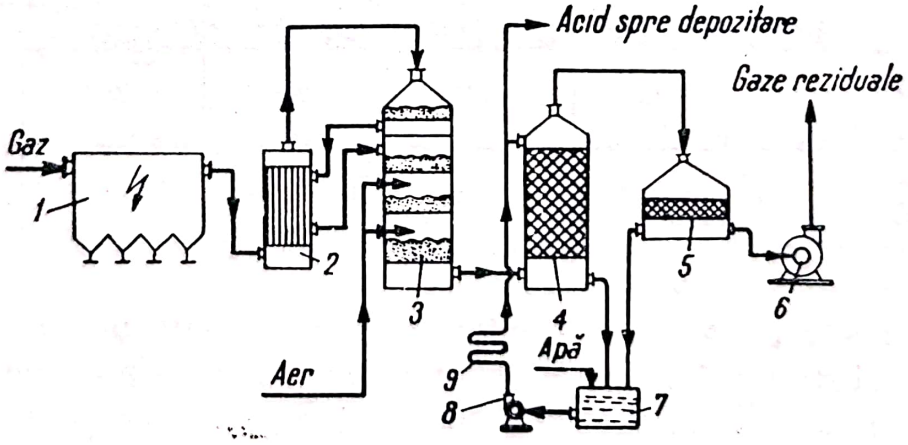


Fig. II.1.49 — Schema procedeului *S.O.*

1 — electrofiltru uscat; *2* — schimbătore căldură; *3* — aparat de contact; *4* — condensator; *5*—filtru de ceaţă; *6*—suflantă; *7* — colector; *8* — pompă; *9* — schimbător de căldură.

Conform acestui procedeu gazele sulfuroase obținute la prăjire trec în filtrul uscat (*1*), în schimbătorul de căldură (*2*) și apoi în soba de contact (*3*). Gazele oxidate sînt introduse în turnul de condensare (*4*) ; gazele reziduale trec prin separatorul de ceață (*5*), apoi prin intermediul suflantei (*6*) sînt refulate în atmosferă. Acidul format în turn este colectat în rezervorul de circulație (*7*) și apoi, prin intermediul pompei (*8*) și răcitorului (*9*) este trecut la depozit.

1.4.3. Purificarea cu și fără formare de ceață

Faza gazoasă, din care s-a eliminat în mare măsură praful printr-o purificare uscată, conține alături de celelalte componente trioxid de sulf și apă. Prin răcirea acestor gaze are loc procesul de tip reacție-formare și creștere de germeni. Acest proces se poate desfășura cu formarea germenilor pe o suprafață sau în volumul fazei gazoase. Suprafața de răcire și deci de formare a germenilor este un perete în cazul răcirii indirecte și suprafața de contact dintre faza gazoasă și lichidă în cazul cînd răcirea se face direct, prin intermediul unei soluții de acid sulfuric.

La trecerea unui amestec de gaze și vapori peste o suprafață de răcire poate avea loc procesul de condensare a vaporilor. Condițiile termodinamice de condensare a vaporilor, neglijînd influența gazului, se deduc pe baza diagramei de echilibru lichid-vapori. Forma unei astfel de diagrame referitoare la componentul în stare de vapori este redată în figura II.1.50. De pe diagramă se vede că deasupra curbei de echilibru (*A*), $p_v > p_v^e$, ca urmare va avea loc condensarea ; sub curba de echilibru (*B*), $p_v < p_v^e$, ca urmare vaporii rămîn în faza gazoasă. Dacă temperatura suprafeței de răcire este mai mică decît temperatura de echilibru, atunci are loc condensarea pînă cînd presiunea parțială a vaporilor ajunge la valoarea de echilibru corespunzătoare temperaturii de răcire. Deci, în ansamblu, procesul de condensare cuprinde procesele de transfer de căldură, de transformare de fază și de transfer de masă. Întrucît în condiții industriale răcirea gazelor este un proces continuu se analizează acest fenomen în astfel de condiții. Din datele termodinamice menționate rezultă că la trecerea continuă a amestecului gaz-vapori peste o suprafață de răcire are loc condensarea pe această suprafață, dacă temperatura ei rămîne mereu mai mică decît temperatura de echilibru și respectiv presiunea de vapori din faza gazoasă este mai mare decît cea corespunzătoare echilibrului la temperatura de răcire. Datorită transformării de fază și răcirii suprafeței apar gradienți de concentrație și temperatură, respectiv, se va desfășura un transport de căldură și de substanță către suprafața de răcire. Prin desfășurarea acestor procese se consideră că, pe o sec-

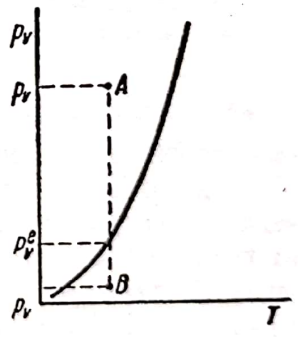


Fig. II.1.50 — Diagrama de echilibru lichid — vapori.
P_v — presiunea parțială a vaporilor în fază gazoasă; P_v^e — presiunea de echilibru a vaporilor; T — temperatura.

ţiune a curentului de gaz normală pe suprafaţa de răcire, temperatura, respectiv presiunea parţială a vaporilor, are aceeaşi valoare în interiorul fazei gazoase şi se modifică numai în vecinătatea suprafeţei de răcire. Schimbarea valorilor temperaturii, presiunii de echilibru şi presiunii parţiale a vaporilor din interiorul fazei gazoase de-a lungul suprafeţei de răcire este funcţie

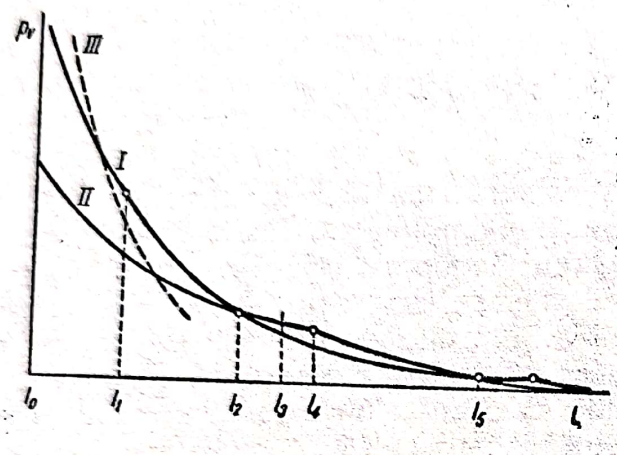


Fig. II.1.51 — Variaţia temperaturii şi a presiunii parţiale a vaporilor pe lungimea suprafeţei de răcire.
p_v — presiunea parţială a vaporilor. l, — lungimea suprafeţei de răcire.

de vitezele celor două procese de transfer. Într-un anumit regim staţionar, variaţia temperaturii, exprimată sub forma presiunii de echilibru, cu lungimea suprafeţei de răcire este descrisă de curba *I*, iar a presiunii parţiale a vaporilor, de curba *II* din figura II.1.51.

Din cercetarea diagramei rezultă că, la vitezele corespunzătoare ale celor două procese de transfer, între l_0 şi l_2 presiunea parţială a vaporilor din interiorul fazei gazoase este mereu mai mică decît presiunea de echilibru a vaporilor din acelaşi spaţiu. Aceasta înseamnă că în porţiunea cuprinsă între l_0 şi l_2 nu are loc condensarea în volum, ci numai la suprafaţă. Raportul care defineşte suprasaturaţia

$$S = \frac{p_v}{p_v^e}, \qquad \text{(II.1.104)}$$

este mereu mai mic decît unitatea. Curba *I* se întretaie cu curba *II*, adică sînt îndeplinite condiţiile termodinamice de echilibru, în punctul cu abscisa l_2. După trecerea gazelor prin secţiunea corespunzătoare abscisei l_2, ar trebui să aibă loc condensarea şi în volum. În realitate însă, viteza procesului de transport al vaporilor către suprafaţa de răcire rămînînd în urma vitezei schimbului de căldură, surplusul de vapori se acumulează datorită condiţiilor impuse de apariţia germenilor de condensare în volum, respectiv creşterea presiunii de echilibru, în raport cu germenii. Între l_2 şi l_4 suprasaturaţia este mai mare decît unitatea, însă mai mică decît valoarea critică.

$$S_{cr} > S = \frac{p_v}{p_v^e} > 1.$$

În l_4 se atinge valoarea suprasaturației critice și are loc condensarea și în volum, respectiv are loc formarea ceții. Acumularea se lichidează rapid și în l_5 se atinge din nou echilibrul.

Fenomenele succesive de acumulare și lichidare a suprasaturației se pot repeta.

Pentru alte viteze ale proceselor de transfer, curbele *I* și *II* vor avea o altă formă. Așa, de exemplu, la creșterea numai a vitezei procesului de transfer de căldură, curba *III*, porțiunea din aparat în care are loc numai condensarea pe suprafață se micșorează. În același timp, după atingerea condițiilor de echilibru, viteza transportului de masă rămînînd mult în urma celui de căldură, acumularea are loc cu o viteză mult mai mare. Dacă crește viteza procesului de transport de substanță, porțiunea din aparat în care are loc numai condensarea pe suprafață se mărește, iar acumularea suprasaturației se realizează mai încet.

Vitezele celor două procese de transfer sînt dependente de factorii care în mod obișnuit influențează astfel de procese, cum sînt: natura vaporilor, temperatura gazelor, temperatura suprafeței de răcire, cantitatea inițială de vapori în faza gazoasă, viteza de circulație a gazelor și a agentului de răcire, forma aparatului și modul cum se realizează în acesta schimbul de căldură. Pe baza diagramelor experimentale sau calculate, de tipul celor din figura II.1.58, se pot stabili concret condițiile favorabile pentru evitarea sau formarea ceții. Astfel, dacă în apropierea locului în care se atinge echilibrul se micșorează viteza schimbului de căldură sau se mărește transferul de masă prin pulverizare de lichid, se poate evita formarea ceții.

Viteza procesului de condensare în volum, respectiv de formare a ceții, poate fi determinată de viteza procesului de apariție a germenilor, de viteza procesului de creștere a lor, sau de viteza ambelor procese. Viteza de apariție a germenilor este funcție de rapiditatea rămînerii în urmă a vitezei procesului de transfer de masă, de prezența prealabilă a germenilor de aceeași natură etc. Viteza de creștere a germenilor este determinată de cantitatea de vapori din faza gazoasă, de viteza de transport de masă către germeni și către suprafață, de viteza de coagulare a picăturilor etc.

În cazul în care viteza hotărîtoare este viteza de apariție a germenilor, în sistem apare un număr mic de germeni, care, crescînd, formează picături mari de ceață, în caz contrar picăturile formate au dimensiuni mici.

Faza de vapori deasupra soluției de acid sulfuric este formată din trioxid de sulf, vapori de apă și vapori de acid sulfuric.

Variația presiunii totale de echilibru deasupra soluției de acid sulfuric cu temperatura se exprimă prin relația:

$$\lg P_{(N/m^2)} = A - \frac{B}{T} + 2{,}12483.$$

A și *B* fiind constante care depind de concentrația H_2SO_4. În tabelul II.1.15 sînt indicate mărimile *A* și *B* în funcție de concentrația acidului sulfuric.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II.1.15

% H_2SO_4	0	10	20	30	40	50
A	8,881	8,848	8,814	8,7705	8,721	8,653
B	2 239	2 239	2 240	2 245	2 259	2 285
% H_2SO_4	60	70	80	90	98,3	100
A	8,613	8,632	8,8265	9,315	9,639	10,0535
B	2 359	2 507	2 809	3 435	4 169	3 965
% SO_3 liber	10	10	30	40	50	60
A	10,458	10,267	10,004	9,784	9,649	9,6105
B	3 634	3 194	2 843	2 579	2 413	2 313

Valorile experimentale ale presiunii totale de echilibru în funcţie de temperatură, pentru diverse concentraţii ale acidului sulfuric, sînt date în figura II.1.52, iar valorile presiunilor parţiale ale apei, ale H_2SO_4 şi ale trioxidului de sulf în funcţie de temperatură, pentru diverse concentraţii, sînt date în figura II.1.53. În figura II.1.54 este indicat conţinutul de vapori de apă la echilibru deasupra soluţiei de acid sulfuric în g/Nm³, la diferite temperaturi şi concentraţii ale acidului sulfuric. În figura II.1.55, este indicată temperatura de condensare a acidului sulfuric pentru diferite presiuni parţiale ale apei şi ale acidului sulfuric în faza gazoasă, iar în figura II.1.56, concentraţia condensatului obţinut, de asemenea, pentru diferite presiuni parţiale ale acidului sulfuric şi ale vaporilor de apă.

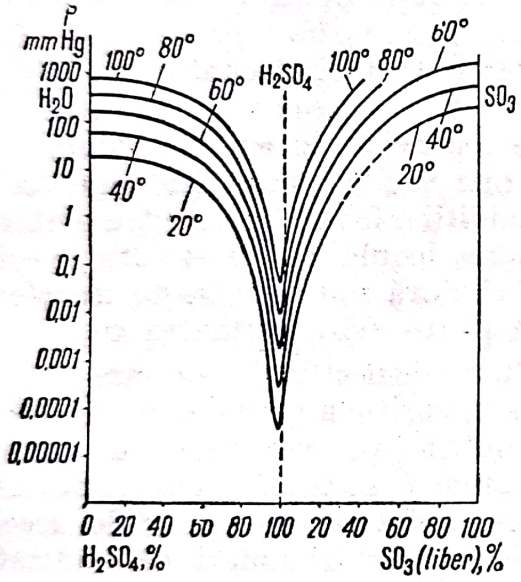


Fig. II.1.52 — Presiunea totală de echilibru deasupra soluţiilor de acid sulfuric.

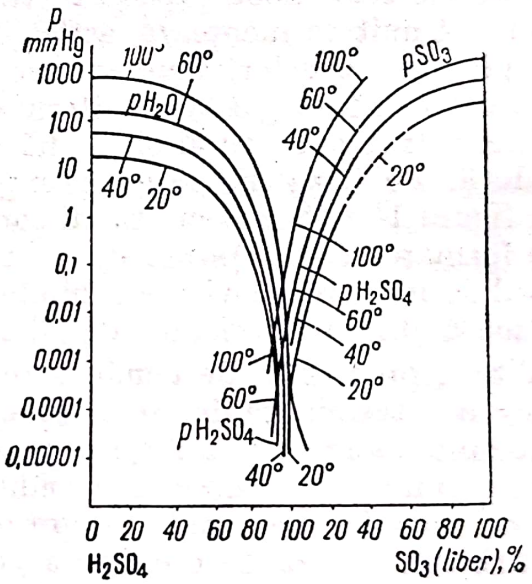


Fig. II.1.53 — Presiunea parţială a H_2O, SO_3, H_2SO_4.

Variaţia presiunii de echilibru a As_2O_3 în funcţie de temperatură se exprimă între 373 şi 583 °K prin relaţia :

$$\lg P_{(N/m^2)} = 14{,}252 - \frac{5815{,}81}{T}.$$

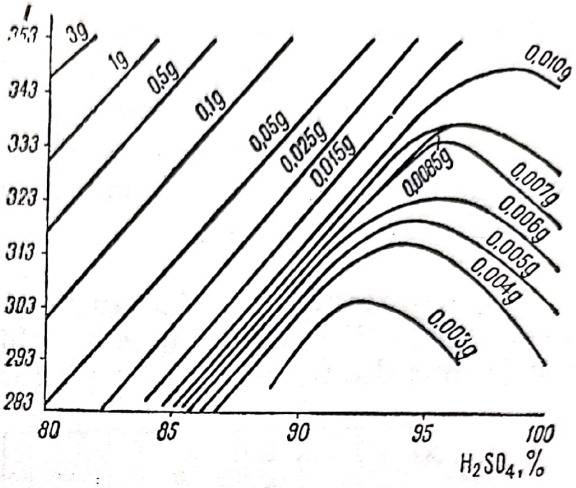


Fig. II.1.54 — Conținutul în vapori de apă al fazei gazoase în g/Nm³.

iar la temperaturi cuprinse între 588 și 763°K, prin relația:

$$\lg P_{(N/m^2)} = 8{,}638 - \frac{2722{,}2}{T}.$$

Valori experimentale ale presiunii de echilibru a As_2O_3 la diferite temperaturi sînt redate în tabelul II.1.14.

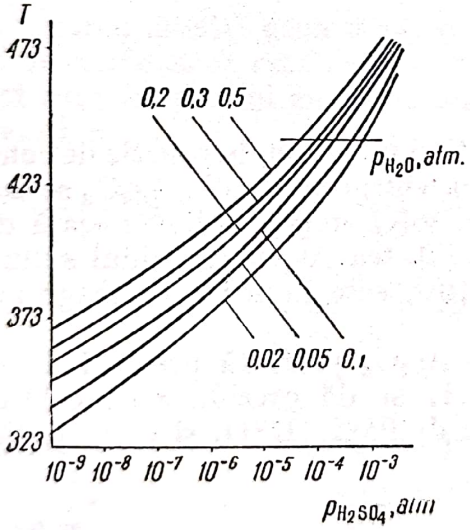


Fig. II.1.55 — Temperatura de condensare a H_2SO_4.

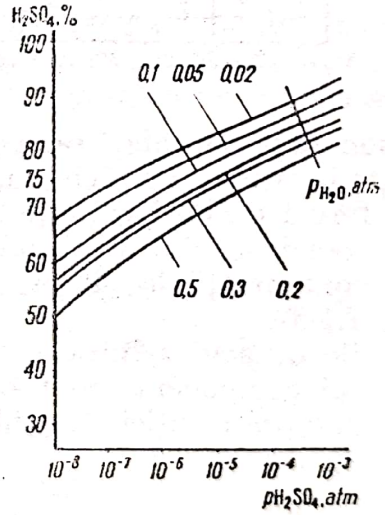


Fig. II.1.56 — Concentrația H_2SO_4 condensat.

Variația presiunii de echilibru a bioxidului de seleniu în funcție de temperatură se exprimă prin relația:

$$\lg P_{(N/m^2)} = 14{,}192 - \frac{5542{,}5}{T}.$$

Valorile experimentale ale presiunii de echilibru a bioxidului de seleniu sînt redate în tabela II.1.16.

Tabelul II.1.16

T, °K	323	348	373	398	423	473	523
P_{SeO_2} (N/m²)	$9{,}05 \cdot 10^{-4}$	$1{,}86 \cdot 10^{-2}$	0,2	1,73	10,8	280	3570

Aşa cum rezultă din diagramele şi tabelele prezentate la temperaturi mai mici de 343—353 °K presiunile de echilibru ale H_2SO_4, As_2O_3 şi SeO_2 au valori foarte mici. La răcirea gazelor pînă la aceste temperaturi compuşii respectivi

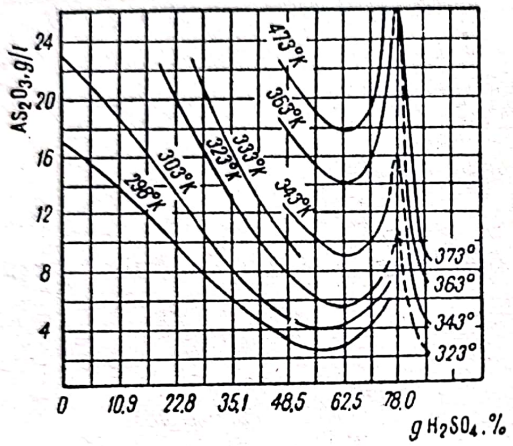


Fig. II.1.57 — Solubilitatea As_2O_3 în soluţiile de H_2SO_4.

vor condensa pe suprafaţă sau pe suprafaţă şi în volum, în funcţie de condiţiile existente în sistem. La răcirea rapidă a gazelor, o parte din As_2O_3 se solidifică sub formă de mici grăunţe, care se dizolvă în picăturile de ceaţă de acid sulfuric sau în acidul de stropire. Solubilitatea As_2O_3 în acidul sulfuric de diferite concentraţii, la diferite temperaturi, este indicată în diagrama din figura II.1.57.

Soluţiile de acid sulfuric care conţin As_2O_3 prezintă presiuni de vapori ale acestui component. În tabelul II.1.17 se dă presiunea de echilibru a As_2O_3 deasupra soluţiei de acid sulfuric de 95% H_2SO_4 şi care conţine dizolvat 1% As_2O_3.

Tabelul II.1.17

T °K	333	348	373	423	473	523
$P_{As_2O_3}$ (N/m²)	$8{,}4 \cdot 10^{-6}$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$	$1{,}06 \cdot 10^{-4}$	$1{,}46 \cdot 10^{-3}$	$1{,}05 \cdot 10^{-2}$	$4{,}66 \cdot 10^{-2}$

De asemenea, bioxidul de seleniu, se dizolvă în picăturile de ceaţă de acid sulfuric şi în acidul de stropire. Solubilitatea SeO_2 în acid sulfuric creşte cu creşterea temperaturii. Astfel, la 473,1° K acidul sulfuric de 97,74% H_2SO_4 dizolvă 20% Se_2O din greutate, la 473,4 °K, acidul sufuric de 98,1%

H_2SO_4 dizolvă 27,3% SeO_2. Presiunea de echilibru a SeO_2 deasupra soluției de 96% H_2SO_4, la diferite temperaturi și concentrații în SeO_2, în N/m^2 este dată în tabelul II.1.18.

Tabelul II.1.18

$T°K$ / $\%SeO_2$	423	473	523
1,0	$4{,}25 \cdot 10^{-2}$	1,333	13,33
0,1	$5{,}32 \cdot 10^{-3}$	$1{,}66 \cdot 10^{-1}$	2,66

Așa după cum s-a arătat, la răcirea gazelor de la prăjirea piritei, vaporii de apă și trioxidul de sulf formează acidul sulfuric în faza gazoasă, care apoi condensează.

Variația presiunii parțiale a vaporilor de acid sulfuric din faza gazoasă cu temperatura acesteia este dată prin relația:

$$\frac{dp^g_{H_2SO_4}}{dT} = a\,\frac{p^g_{H_2SO_4} - p^{esc}_{H_2SO_4}}{T_g - T_{sc}}. \qquad \text{(II.1.105)}$$

Prin integrarea acestei ecuații în condițiile posibile, cînd temperatura suprafeței de condensare este constantă sau cînd este cunoscută dependența temperaturii amestecului gazos de temperatura suprafeței de condensare, se obțin relațiile:

$$p^i_{H_2SO_4} = \left(\frac{T_i - T_{sc}}{T_f - T_{sc}}\right)^a (p^f_{H_2SO_4} - p^{esc}_{H_2SO_4}) + p^{esc}_{H_2SO_4}, \qquad \text{(II.1.106)}$$

$$S = \left(\frac{T_i - T_{sc}}{T_f - T_{sc}}\right)^a \frac{p^f_{H_2SO_4} - p^{esc}_{H_2SO_4}}{p^{eg}_{H_2SO_4}} + \frac{p^{esc}_{H_2SO_4}}{p^{eg}_{H_2SO_4}}, \qquad \text{(II.1.107)}$$

în care:

$p^i_{H_2SO_4}$, $p^f_{H_2SO_4}$, $p^{esc}_{H_2SO_4}$, $p^{eg}_{H_2SO_4}$ — reprezintă presiunile parțiale ale vaporilor de acid sulfuric din amestecul gazos la începutul procesului și la sfîrșitul acestuia și presiunile parțiale de echilibru deasupra suprafeței de răcire și în fază gazoasă, exprimate în atm;

T_i, T_f, T_{sc} — temperatura la începutul procesului și la sfîrșitul acestuia și temperatura condensatului de pe suprafața de răcire, în °K;

S — suprasaturația la sfîrșitul procesului;

a — un coeficient experimental calculat din relația:

$$a = \rho_g C_g \frac{\beta}{\alpha}$$

ρ_g şi C_g — fiind densitatea amestecului gazos în g/cm³ şi, respectiv, căldura specifică în cal/g°K.

β — coeficientul de transfer de masă, în cm/s²;

α — coeficientul de transfer de căldură în cal/cm²s°K

Pentru a calcula valoarea maximă a suprasaturaţiei într-un proces dat, se determină temperatura corespunzătoare cu ajutorul relaţiei:

$$\frac{a \cdot T_i^2}{\Sigma(T_i - T_{sc})} - \frac{p^{esc}_{H_2SO_4}}{p^{f}_{H_2SO_4} - p^{esc}_{H_2SO_4}} \left(\frac{T_f - T_{sc}}{T_i - T_{sc}}\right)^a - 1 = 0.$$

Valoarea găsită a temperaturii se înlocuieşte în ecuaţia (II.1.107) şi se determină valoarea suprasaturaţiei maxime. În cazul răcirii gazelor prin stropirea lor cu acid sulfuric într-un turn, ecuaţiile de mai sus integrate pot fi folosite dacă se împarte întreaga înălţime a turnului în cîteva porţiuni. Se determină temperatura şi presiunile după fiecare porţiune, făcînd apel la metodele obişnuite de calcul al transferului de masă şi căldură.

În figura II.1.58 — s-a reprezentat, după datele experimentale publicate de A. G. A m e l i n, diagrama presiune de vapori-înălţime, la răcirea gazelor de prăjire într-un turn stropit cu acid sulfuric. Curba *I* reprezintă variaţia presiunii de echilibru, respectiv a temperaturii pe înălţimea turnului. Curba *II* reprezintă variaţia presiunii parţiale a acidului sulfuric din faza gazoasă pe înălţimea turnului. Datorită faptului că temperatura suprafeţei de răcire este mai mică decît temperatura corespunzătoare de echilibru, are loc condensarea pe suprafaţa de răcire, şi — ca urmare — presiunea parţială a vaporilor de acid sulfuric din faza gazoasă scade continuu. Între 0 şi 2,15 m din înălţimea turnului, raportul dintre viteza de răcire şi viteza de condensare este astfel încît presiunea parţială a vaporilor de acid sulfuric din faza gazoasă rămîne mereu mai mică decît presiunea de echilibru. La înălţimea de 2,15 m, presiunea parţială a vaporilor de acid sulfuric din faza gazoasă atinge valoarea de echilibru. Cu toate acestea, condensarea continuă numai pe suprafaţă. Aceasta este perioada de apariţie şi acumulare a suprasaturaţiei cînd, $1 < S < S_{cr}$.

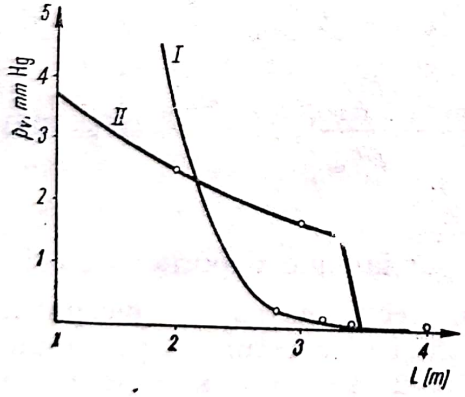


Fig. II.1.58 — Diagrama presiune de vapori — înălţimea suprafeţei de răcire.

La înălţimea de 3,35 m, suprasaturaţia atinge valoarea critică. În acest moment începe condensarea şi în volum, deci formarea ceţii.

Presiunea parţială a vaporilor de acid sulfuric scade brusc, deoarece aceştia se condensează nu numai pe suprafaţa de răcire, ci şi pe suprafaţa centrilor de condensare. Condensarea în volum, respectiv lichidarea suprasaturaţiei,

are loc pînă cînd presiunea vaporilor de acid sulfuric din faza gazoasă atinge valoarea de echilibru. În condiţiile menţionate, aceasta are loc la o înălţime a turnului de 3,5 m valoarea presiunii de echilibru fiind cuprinsă între 1,5996 şi 50,654 N/m².

Aşa cum s-a arătat, procesul de răcire a gazelor de prăjire poate fi realizat atît prin stropirea acestora cu soluţii de acid sulfuric de diferite concentraţii şi temperaturi, cît şi prin răcirea indirectă care să asigure anumite valori ale temperaturii peretelui. Pentru conducerea procesului de răcire fără formare de ceaţă, este necesar, în primul rînd să se menţină, aşa cum rezultă din ecuaţiile şi diagrama redată mai sus, o valoare cît mai mare a presiunii de echilibru a vaporilor de acid sulfuric în faza gazoasă. Conform datelor termodinamice, aceasta înseamnă folosirea unui acid de stropire cu concentraţie şi temperatură cît mai ridicate şi în cazul răcirii indirecte, o temperatură cît mai ridicată iniţial şi o variaţie cît mai mică a acesteia în timpul procesului. Limitele maxime ale concentraţiei şi temperaturii acidului sînt cele corespunzătoare amestecului azeotrop. Temperatura iniţială a gazelor de prăjire fiind aceea dictată de necesitatea evitării condensării acidului sulfuric în filtrele electrice uscate, nu se ajunge practic la valorile azeotropului. Prin creşterea temperaturii acidului de stropire se micşorează însă forţa motoare a procesului de schimb de căldură şi sînt necesare suprafeţe mari de răcire. Din această cauză trebuie folosită o valoare optimă a mărimii $p^{el}_{H_2SO_4}$ respectiv a concentraţiei şi temperaturii acidului de stropire. Aceste valori se calculează cu ajutorul ecuaţiilor (II.1.106) şi (II.1.107) sau se determină experimental.

În vederea micşorării suprafeţei de răcire sînt indicate şi cercetările asupra influenţei atît a modului de introducere a gazelor şi acidului cît şi a tipului de reactor.

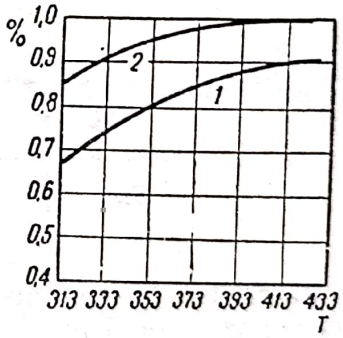


Fig. II.1.59 — Variaţia gradului de absorbţie a As_2O_3 şi SeO_2 în funcţie de temperatura acidului
1 — As_2O_3; *2* — SeO_2.

Cantitatea de căldură care trebuie eliminată, respectiv temperatura finală a gazelor de prăjire răcite, este funcţie, în primul rînd de condiţiile separării complete din gaze a anhidridelor de arsen, stibiu şi seleniu. Cercetările experimentale asupra separării anhidridelor de arsen şi seleniu, în condiţiile stropirii cu acid cald, au demonstrat că acestea nu condensează în volum şi, ca urmare, nu formează ceaţă, ci se absorb în acidul de stropire. Presiunile de echilibru ale acestor anhidride deasupra acidului sînt practic nule. Dependenţa gradului de absorbţie de temperatura acidului cu concentraţia 98% H_2SO_4 este reprezentată în figura II.1.59. Gradul de absorbţie al bioxidului de seleniu este mai mare, deoarece viteza de absorbţie este mai ridicată decît aceea a anhidridei de arsen. Aceste date experimentale obţinute de E. V. Iaşke, la scară de laborator, demonstrează posibilitatea separării impurităţilor de arsen şi seleniu, fără a efectua procesul de răcire a gazelor de prăjire. Este însă necesară cercetarea cineticii proceselor de absorbţie respective pentru

stabilirea precisă a parametrilor şi a tipurilor de reactoare. De asemenea nu s-au efectuat nici un fel de cercetări asupra condiţiilor de separare a Sb_2O_3. Este însă probabil că şi în acest caz nu este necesară scăderea prea mare a temperaturii gazelor în procesul de purificare. Rezultă că, realizînd purificarea prin absorbţie izotermă, nu se mai pune problema răcirii gazelor.

În cazul răcirii indirecte, condensarea pe suprafaţă poate fi favorizată prin folosirea ţevilor cu diametre mici şi prin folosirea unor temperaturi potrivite ale agenţilor de răcire.

La efectuarea purificării în astfel de condiţii nu mai este economică uscarea gazelor şi acestea trebuie trimise cu o cantitate relativ mare de trioxid de sulf şi de vapori de apă în instalaţia de cataliză. Această situaţie modifică însă numai condiţiile actuale de absorbţie prin aspectul nou al raportului dintre cantitatea de apă necesară formării oleumului şi cantitatea de vapori de apă prezenţi la absorbţie.

Pe baza celor de mai sus se pot face noi precizări şi pentru procesul de răcire cu formarea ceţii.

Astfel, trebuie subliniat faptul că prin ridicarea potrivită a concentraţiei acidului de stropire, a temperaturii sau a ambelor mărimi se poate realiza condensarea în faza gazoasă la valori ale suprasaturaţiei cu puţin mai mari decît cea critică. În astfel de condiţii se obţin picături mari de ceaţă uşor separabile.

Mărimea suprasaturaţiei critice a vaporilor de acid sulfuric depinde de temperatură şi de natura centrelor de condensare. Pentru vaporii de acid sulfuric în aer, curăţat de praful în suspensie şi de ioni, valoarea suprasaturaţiei critice la diferite temperaturi este dată în tabelul II.1.19.

Tabelul II.1.19

T°K	373	423	473	523
S_{crt}	5,5	3,8	3,0	2,5

Ca centre de condensare pot servi particulele de praf ce se găsesc în amestecul gazos, mici picături de acid sulfuric introdus din afară sau care se ivesc spontan în sistem.

Cantitatea de ceaţă formată la condensarea în volum variază în funcţie de concentraţia şi temperatura acidului de stropire. În figura II.1.60 sînt redate curbele construite de A. G. A m e l in, care arată cantitatea de ceaţă formată pentru diferite concentraţii şi temperaturi ale acidului de stropire.

În cazul purificării cu formarea ceţii, procesul separării ceţii din gaze este cel mai important indice de lucru al secţiei de purificare. Datorită faptului că electrofiltrele sînt aparate de capacitate mare, costisitoare, în secţia de purificare trebuie create astfel de condiţii încît să se obţină o încărcare cît mai mică a electrofiltrelor.

Scanned with OKEN Scanner

Viteza de mişcare a particulelor într-un cîmp electric creşte cu diametrul acestora, începînd de la 2—3 μ.

În figura II.1.61 este indicată variaţia vitezei particulelor într-un cîmp electric, în funcţie de diametrul lor.

Ţinînd seama de aceasta, în secţia de purificare trebuie să se lucreze în astfel de condiţii încît să se formeze o cantitate cît mai mică de ceaţă de dimensiuni cît mai mari.

Creşterea picăturilor de ceaţă de acid sulfuric este influenţată de următorii factori: condensarea vaporilor de acid sulfuric pe picăturile de ceaţă, coagularea picăturilor şi absorbţia vaporilor de apă de către picături. În situaţia răcirii directe, presiunea de echilibru a vaporilor de acid sulfuric este mult mai mică decît presiunea parţială a vaporilor de acid sulfuric din gazele care vin de la prăjire şi, ca urmare, după condensare, în volumul ocupat de gaze rămîne o cantitate foarte mică de acid sulfuric. Condensarea acestui acid pe particulele de ceaţă la răcirea ulterioară nu va avea o influenţă prea mare asupra dimensiunilor acestor particule.

Procesul de coagulare a picăturilor de ceaţă are o importanţă mai mare asupra creşterii acestora. Dimetrul picăturilor la timpul τ va fi dat de relaţia:

$$d_\tau = d_0 \sqrt[3]{\frac{n_0}{n_\tau}},$$

în care:

d_0 ↔ este diametrul picăturilor iniţiale, cm;

n_0 — numărul iniţial de picături la 1 cm³ de gaze;

n_τ — numărul de picături la timpul τ la 1 cm³ de gaze.

În tabelul II.1.20 este dată creşterea picăturilor de ceaţă prin coagularea la diferite durate.

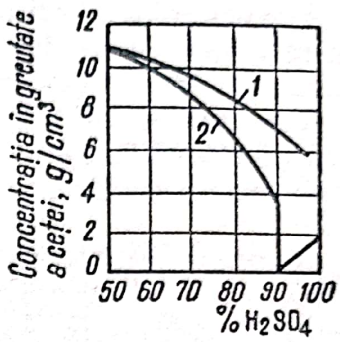


Fig. II.1.60 — Variaţia concentraţiei ceţii în gaze după primul turn de spălare, funcţie de temperatură şi concentraţie

1 — $T = 333$°K;
1 — $T = 373$°K.

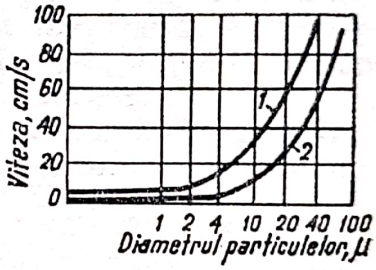


Fig. II.1.61 — Viteza particulelor de praf într-un cîmp electric.

1 — intensitatea cîmpului electric $E = 10$ V/m; *2* — intensitatea cîmpului electric $e = 2 \times 10$ V/m.

Tabelul II.1.20

Timpul (s)	Nr. picături/cm³.	Diametrul picăturii, cm.
0	$2{,}1 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{-7}$
1	$1{,}6 \cdot 10^{9}$	$2{,}32 \cdot 10^{-5}$
10	$2{,}3 \cdot 10^{8}$	$4.45 \cdot 10^{-5}$

Din tabel se vede că procesul de coagulare a picăturilor de ceaţă are o influenţă mai mare, în special în prima etapă (în schema clasică în primul turn de spălare).

Aşa cum s-a arătat, picăturile de ceaţă cresc şi prin absorbţia vaporilor de apă. Condiţii favorabile pentru absorbţia vaporilor de apă sînt realizate

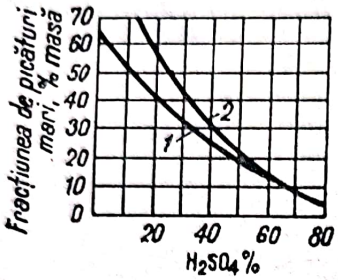


Fig. II.1.62 — Variaţia cantităţii de ceaţă de fracţiune mare în funcţie de concentraţia H_2SO_4.
1 — acid în spălător; *2* — acid în picăturile de ceaţă.

prin tratarea gazelor cu acid sulfuric din ce în ce mai diluat. În figura II.1.62 este redată variaţia cantităţii de ceaţă de fracţiune mare ($\varphi > 1{,}3$) funcţie de concentraţia acidului sulfuric.

Se vede că creşterea dimensiunilor picăturilor de acid sulfuric pe seama absorbţiei vaporilor de apă este cu atît mai însemnată cu cît concentraţia acidului sulfuric este mai mică.

1.4.4. Scheme tehnologice pentru purificarea cu şi fără formare de ceaţă

Ponderea mare a investiţiilor capitale, utilajul de dimensiuni mari, exploatarea greoaie a secţiilor clasice de purificare specială au determinat efectuarea cercetărilor necesare pentru simplificarea şi perfecţionarea acestor secţii. Cercetările hotărîtoare au fost efectuate relativ recent.

În primul rînd, aşa cum s-a mai arătat, este raţional să se construiască secţia de purificare specială şi respectiv, secţia de uscare numai în cazul cînd gazele de prăjire conţin arsen, stibiu şi cantităţi însemnate de seleniu. În toate celelalte cazuri este recomandabil să se lucreze după schema redată în figura II.1.49.

În al doilea rînd, proiectarea şi construcţia secţiilor moderne de purificare specială trebuie să se bazeze pe rezultatele remarcabile ale teoriei formării ceţii. Totodată, este necesar să se efectueze în timp util cercetări experimentale pentru clarificarea problemelor încă insuficient cunoscute, mai ales a celor specifice piritelor româneşti.

Atît pe baza teoriei formării ceţii concretizată în domeniul fabricării acidului sulfuric, cît şi pe baza situaţiei instalaţiilor existente, rezultă necesitatea de a se lua în consideraţie următoarele metode generale de purificare specială:

1) Absorbţia anhidridelor de arsen, stibiu şi seleniu fără răcire sau cu o răcire slabă a gazelor de prăjire ;

2) Separarea tuturor acestor impurităţi în stare de vapori prin răcirea gazelor de prăjire.

Plecînd de la aceste două metode generale se concepe un număr destul de mare de scheme tehnologice referitoare nu numai la purificarea specială, ci şi la uscare şi absorbţie.

Cea mai raţională schemă tehnologică apare aceea în care se realizează separarea impurităţilor vapori fără răcirea gazelor de prăjire. În acest caz, gazele trebuie aduse în instalaţie la temperatura minimă admisă de filtrele electrice uscate. Pentru un conţinut redus de trioxid de sulf, specific reactoarelor moderne de prăjire, această temperatură are o valoare de aproximativ 550 °K. Probabil că această valoare poate fi şi mai mult micşorată, aşa încît în aparat procesul de absorbţie să decurgă practic izoterm la o temperatură cuprinsă în intervalul 475—495 °K. Productivitatea aparatelor, fiind funcţie numai de viteza proceselor de absorbţie, poate fi mărită prin alegerea factorilor corespunzători acestora. În literatura de specialitate se afirmă că numeroase propuneri în care se prevede purificarea fără ceaţă nu au fost realizate din motive economice, deoarece gradul mare de condensare necesar purificării se poate realiza numai într-un număr mare de aparate legate în serie. La această concluzie, s-a ajuns probabil, datorită faptului că productivitatea aparatului este determinată de procesul de condensare. Se poate însă presupune că un proces de absorbţie, chiar dacă se petrece la concentraţii şi temperaturi constante, poate fi intensificat prin modificarea condiţiilor hidrodinamice. Întrucît datele corespunzătoare nu sînt încă cunoscute, realizarea procesului de purificare în modul indicat trebuie considerată numai ca o posibilitate.

În URSS pe baza cercetărilor efectuate într-o instalaţie semiindustrială a fost elaborată schema de stropire reprezentată în figura II.1.63.

Pentru a scoate în evidenţă schimbările survenite la uscare şi absorbţie s-a redat întreaga schemă de fabricare a acidului sulfuric. Pentru purificare se prevăd două turnuri stropite cu acid sulfuric cu concentraţia de 93—95 % H_2SO_4 şi încălzit la 435—455 ° K .

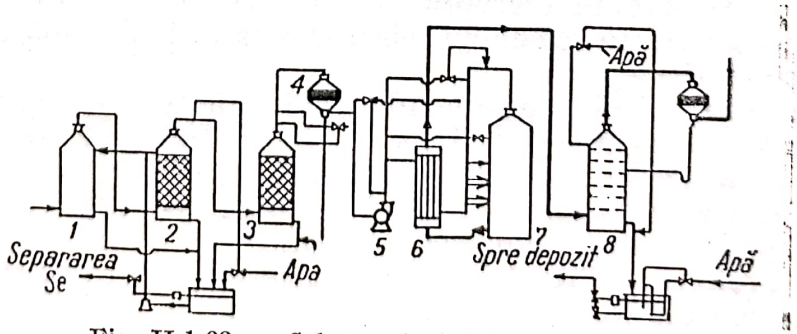


Fig. II.1.63 — Schema de fabricare a H_2SO_4.
1 — turn de spălare *I*; *2* — turn de spălare *II*; *3* — separator de stropi; *4* — filtru; *5* — ventilator; *6* — schimbător de căldură; *7* — aparat de contact; *8* — turn condensator.

În aceste condiţii nu se formează ceaţă şi nu mai sînt necesare filtrele electrice umede. Gazele antrenează numai stropi şi de aceea sînt trecute prin separatorul de stropi şi prin filtrul de gaze cu strat poros. Există indicaţii că separarea bioxidului de seleniu este practic completă şi că rămîne în gaze o cantitate de 0,2—0,3 mg As_2O_3/Nm^3 admisibilă în secţia de contact.

Aparatele de purificare sînt turnuri cu umplutură. Pompa de circulaţie a acidului lucrează în condiţii grele, acidul sulfuric fiind concentrat şi fierbinte. După separarea seleniului din acid, acesta este folosit numai la fabricarea superfosfatului din cauza conţinutului său în arsen. Simultan cu purificarea de arsen şi seleniu, în turnuri are loc şi uscarea parţială a gazelor. În conformitate cu schema indicată, această apă nu se foloseşte pentru obţinerea monohidratului în secţia de absorbţie. Aparatul de absorbţie a trioxidului de sulf din gazele catalizate lucrează în condiţiile existenţei unei cantităţi relativ mare de vapori de apă. Din această cauză, regimul de absorbţie trebuie să asigure pe cît posibil, evitarea formării ceţii. În instalaţia menţionată, aparatul de absorbţie este un turn cu grătare de scurgere, încercat prima dată la Combinatul chimic din Constantinovka. Pentru înlăturarea stropilor şi ceţii eventual formate, gazele sînt trecute şi printr-un filtru cu strat poros. Datele publicate asupra funcţionării instalaţiei menţionate arată că cheltuielile de exploatare şi investiţiile capitale sînt cu aproximativ 30% mai mici decît pentru schema folosită în mod obişnuit.

Datele teoretice şi cele experimentale la scară semiindustrială demonstrează posibilitatea realizării industriale cu mari avantaje economice a metodei de separare la cald a bioxidului de seleniu şi a anhidridelor dăunătoare catalizatorului. Schema de purificare este mult simplificată şi se impune la prăjirea piritelor în reactoarele moderne. Cercetările experimentale necesare a fi efectuate trebuie să precizeze tipul de reactor şi să permită elaborarea metodicii de calcul a parametrilor constructivi şi de funcţionare ai noilor aparate. Aşa cum s-a arătat, aparatul de purificare specială este în esenţă un aparat de absorbţie. La conceperea lui trebuie să se ţină seama de dificultăţile de pompare a acidului cald şi, ca urmare, reactorul trebuie să asigure utilizarea unei cantităţi cît mai mici de acid şi încălzirea acestuia pe seama căldurii gazelor de prăjire. Ţinînd seama de faptul că presiunea de echilibru a anhidridelor separate este practic nulă, se poate presupune că folosirea echicurentului va fi mai avantajoasă. Acidul folosit pentru absorbţia impurităţilor poate fi luat din rezervorul de circulaţie al absorbitorului de monohidrat şi după separarea seleniului reintrodus în ciclu sau folosit la fabricarea superfosfatului.

În prezent este util să se acorde atenţie şi calităţii acidului sulfuric finit. Este necesar să se asigure condiţii mai stricte pentru fabricarea acidului sulfuric folosit la obţinerea materialelor sintetice şi mai puţin severe pentru cel utilizat la fabricarea superfosfatului. Din punct de vedere economic apare avantajoasă precizarea calităţii acidului fabricat într-o linie tehnologică încă din faza de proiectare. Preţul de cost al acidului pentru superfosfat poate fi realizat la o valoare mult mai mică.

În prezent, problema folosirii metodei de purificare prin răcirea gazelor de prăjire este legată de procesul de trecere de la instalaţiile existente la cele de răcire, proces, necesar pentru acumularea de date asupra eficacităţii economice

Scanned with OKEN Scanner

a noilor scheme. Se pune totuşi problema reutilării secţiilor actuale de purificare şi a îmbunătăţirii indicilor de funcţionare a secţiilor existente. Din această cauză, în continuare se expun diferitele scheme tehnologice care pot fi luate în consideraţie la realizarea purificării prin metoda răcirii.

Aşa cum se ştie, schema clasică de purificare specială este aceea reprezentată în figura II.1.64. Variantele cele mai răspîndite ale acesteia sînt repre-

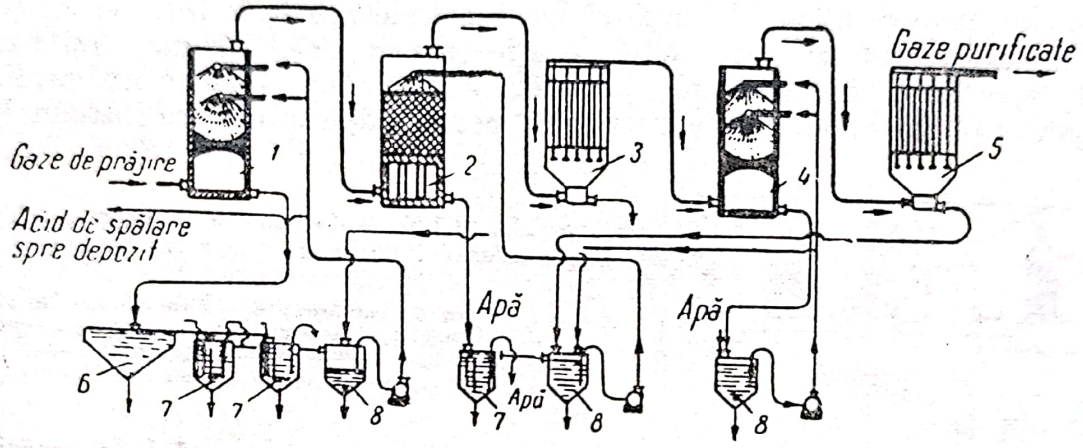


Fig. II.1.64 — Schema clasică pentru purificarea specială a gazelor.
1 — turn de spălare *I*; *2* — turn de spălare *II*; *3* — electrofiltru umed *I*; *4* — turn de umezire; *5* — electrofiltru umed *II*; *6* — decantor; *7* — răcitor; *8* — rezervoare de circulaţie.

zentate în figura II.1.65 şi II.1.66. În prima variantă răcitorul de gaze indirect este plasat după primul turn de spălare şi înaintea filtrelor electrice umede.

În a doua variantă, răcitorul în formă de stea, fiind mai greu de curăţat, este plasat între două trepte de filtrare umedă. În răcitoarele de gaze din aceste scheme se realizează condensarea vaporilor de apă şi creşterea particulelor de ceaţă. Prin folosirea acestor răcitoare indirecte se reduc cheltuielile de investiţii şi exploatare, faţă de schema clasică, deoarece răcitoarele tubulare sînt mai ieftine şi mai simple decît turnurile. În afară de aceasta, datorită

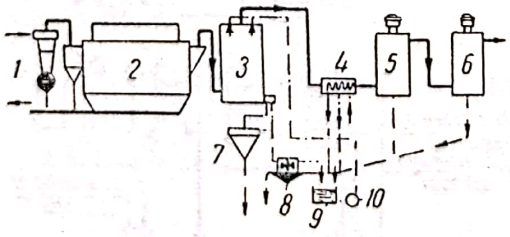


Fig. II.1.65 — Schema de purificare specială cu răcitoare orizontale.
1 — ciclon; *2* — electrofiltru; *3* — turn de spălare; *4* — răcitor de gaze indirect; *5,6* — filtre umede; *7* — decantor; *8* — răcitor cu agitare; *9* — rezervor; *10* — pompă de acid.

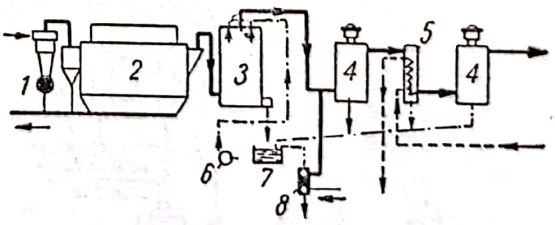


Fig. II.1.66 — Schema de purificare specială cu răcitoare în formă de stea.
1 — ciclon; *2* — electrofiltru; *3* — turn de spălare; *4* — filtru umed; *5* — răcitor în stea; *6* — pompă; *7* — rezervor; *8* — desorber de bioxid de sulf.

vitezei mari a gazului şi a apei, în aceste răcitoare se realizează un coeficient mare de transmisie a căldurii şi se micşorează suprafaţa totală de răcire în secţia de purificare.

În vederea simplificării instalaţiilor clasice s-au propus diferite modificări. În schema reprezentată în figura II.1.67, purificarea şi uscarea se realizează într-un singur turn stropit cu acid din circuitul absorbitorului de monohidrat. Gazele de prăjire sînt răcite rapid şi ca urmare, se formează o ceaţă fin dispersată pentru a cărei separare este nevoie de filtre electrice de putere mare. Întreaga producţie de acid este impură. Schema, deşi foarte simplă, este esenţial diferită de aceea fără răcire şi în prezent nu mai prezintă importanţă practică. S-au conceput de asemenea, variante cu introducerea

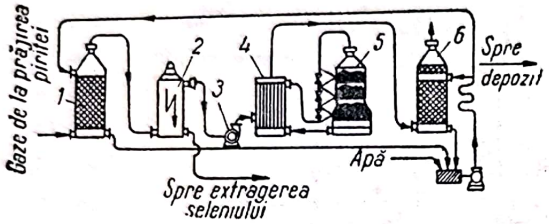


Fig. II.1.67 — Schema de fabricare a acidului sulfuric cu purificare prin răcire într-un singur turn.

1 — turn de purificare; *2* — filtru electric din fontă; *3* — ventilator; *4* — schimbător de căldură; *5* — aparat de contact; *6* — turn de absorbţie pentru monohidrat.

celui de al doilea turn de stropire sau cu introducerea turnului de umezire. Trecerea de la purificarea cu răcire la purificarea fără răcire a dus la conceperea schemelor reprezentate în figurile II.1.68 şi II.1.69.

Procesul de purificare se realizează în patru faze. În prima fază se evită formarea ceţii prin stropirea gazelor cu un acid cu peste 93 % H_2SO_4, la o temperatură cuprinsă între 375 şi 425 °K. Datele experimentale arată că în această fază s-au separat aproximativ 90 % praf, 90 % As_2O_3, 95 % SeO_2, 90 % vapori de acid sulfuric şi 50 % vapori de apă. Primul aparat de purificare poate fi un singur turn cu umplutură, un singur taler al unui aparat de barbotare sau un răcitor de gaze, răcit în exterior cu aer sau apă.

Într-o a doua fază se coboară temperatura acidului de stropire şi se efectuează condensarea în volum. Picăturile de ceaţă formate aici sînt eliminate în faza a treia de către un filtru electric umed. Pentru obţinerea unor picături cît mai mari se recomandă ca în prima fază să se atingă o valoare a su-

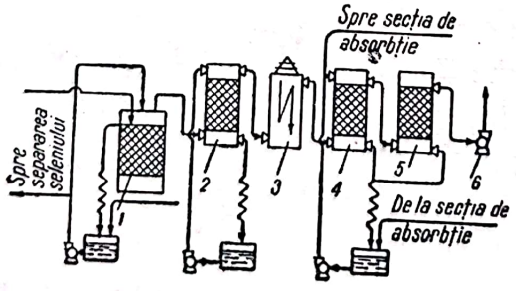


Fig. II.1.68 — Schema de purificare cu trei turnuri.

1 — turn de purificare *I*; *2* — turn de purificare *II*; *3* — filtru electric; *4* — turn de uscare; *5* — separator de picături; *6* — ventilator.

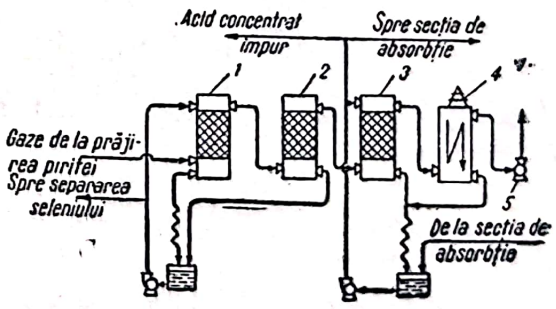


Fig. II.1.69 — Schema de purificare cu două turnuri.

1 — turn de purificare *I*; *2* — separator de picături; *3* — turn de purificare *II*; *4* — filtru electric; *5* — ventilator.

Scanned with OKEN Scanner

prasaturației ceva mai mare decît cea critică. În condițiile date se obține o ceață cu particule mari și care continuă să crească. Cea de a patra fază o constituie uscarea, realizată în condițiile obișnuite.

În schema redată în figura II.1.68, aparatele corespund fiecăreia dintre fazele menționate. În cea de a doua schemă, redată în figura II.1.69 fazele a doua și a patra se realizează într-un singur aparat. În primul caz se obține un acid de calitate superioară. În cel de al doilea caz, dacă există două linii de contact care lucrează în paralel, se poate prevedea un ciclu impurificat și un ciclu de acid pur. Aparatele folosite pot fi de diverse construcții: turnuri cu umplutură, aparate de barbotare sau cu spumă, dispozitive de spălare cu turbulență etc.

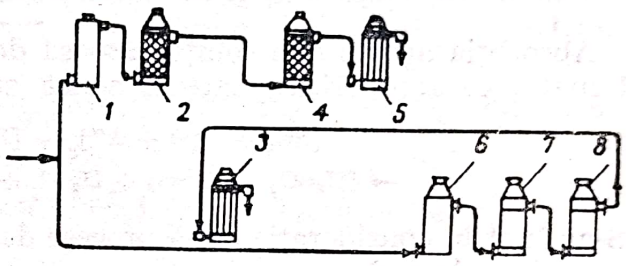


Fig. II.1.70 — Schema modificată a unei secții de purificare.
1 — turn de spălare *I*; *2* — turn de spălare *II*; *3,5* — filtru electric umed; *4* — turn de umezire; *6,7* — turnuri de uscare; *8* — separator de picături.

În afara schemelor descrise se pot concepe, firește și alte variante, în funcție de condițiile locale, de tipurile de aparate, de calitatea acidului finit etc. Schema tehnologică reprezentată în figura II.1.70, indicînd transformarea unei singure linii în două linii de purificare poate fi luată ca model pentru îmbunătățirea indicilor de fabricație ai actualelor secții de purificare. În acest scop, trebuie să se ridice temperatura acidului care intră pentru stropire în primul turn la 375—425 °K, păstrîndu-se la nivelul vechi de 315—325 °K temperatura acidului care intră pentru stropire în al doilea turn. Dificultățile de pompare a acidului fierbinte pot fi evitate, creînd în partea inferioară a primului turn de spălare condiții pentru barbotarea gazelor prin stratul de acid, sau instalînd în turn unul sau două grătare.

În liniile noi de acid sulfuric din țara noastră purificarea specială a gazelor se realizează după schema din figura II.1.65.

1.4.5. Uscarea gazelor sulfuroase

1.4.5.1. Necesitatea uscării și metode folosite

Gazele sulfuroase conțin o cantitate de vapori de apă, care variază în funcție de umiditatea materiei prime folosite și de metoda de purificare. Prezența apei nu influențează procesul de contact și, de aceea, eliminarea sau nu a acesteia depinde de modul în care se face separarea trioxidului de sulf. Eliminarea apei este necesară numai în cazul cînd separarea trioxidului de sulf se realizează prin intermediul absorbției. În genere, după

Scanned with OKEN Scanner

purificarea umedă rece se efectuează şi uscarea. În acest caz, cantitatea de apă din gazele sulfuroase supuse uscării este funcţie numai de temperatura de ieşire din filtrul electric umed, deoarece gazele sînt saturate cu apă.

Uscarea gazelor industriale se efectuează prin intermediul absorbţiei, condensării sau adsorbţiei. Eliminarea apei din gazele sulfuroase se face exclusiv prin absorbţie în soluţii apoase de acid sulfuric. Evitarea fenomenului de formare a ceţii în procesul de absorbţie a trioxidului de sulf cere, ca după uscare, gazele sulfuroase să conţină o cantitate de apă de cel mult 0,2 g H_2O/Nm^3.

1.4.5.2. Structura procesului absorbţiei apei

Absorbţia apei într-o soluţie apoasă de acid sulfuric este un proces fizic. Ecuaţia caracteristică poate fi scrisă sub forma:

$$[SO_2 + H_2O + A'']_g + [H_2SO_4 + H_2O]_l \rightarrow$$
$$\rightarrow [H_2SO_4 + H_2SO_3 + H_2O]_l + [SO_2 + H_2O + A'']_g \qquad (II.1.108)$$

S-au luat în consideraţie două procese de transformare şi anume: dizolvarea vaporilor de apă

$$H_2O_{[]_g} \rightarrow H_2O_{[]_l}$$

şi dizolvarea bioxidului de sulf concomitent cu reacţia

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

Trecerea bioxidului de sulf din faza gazoasă în faza lichidă este un proces secundar. De aceea, structura procesului se reprezintă prin schema simplificată

$$- T_{H_2O_g} \rightarrow - D_{H_2O} \rightarrow - T_{H_2O_l} \rightarrow$$

Prin contactul celor două faze iniţiale are loc transferul vaporilor de apă prin faza gazoasă — $T_{H_2O_g}$ — dizolvarea apei la suprafaţa de contact — D_{H_2O} — transferul apei în interiorul fazei lichide — $T_{H_2O_l}$.

Procesul de dizolvare este exoterm şi pentru efectuarea industrială a absorbţiei se poate folosi regimul adiabatic cu răcire intermediară şi eventual regimul izoterm cu răcirea concomitentă cu dizolvarea. Contactul dintre faza gazoasă şi cea lichidă se realizează după unul din modelele hidrodinamice specifice absorbţiei.

Faza lichidă rezultată în proces este acidul sulfuric cu o cantitate relativ mică de bioxid de sulf; după desorbţia acestuia se obţine aşa numitul acid de uscare.

În mod obişnuit acest acid furnizează apa necesară pentru legarea trioxidului de sulf. Faza gazoasă rezultată conţine, alături de bioxidul de sulf şi de inerte, cel mult 0,2 g apă/Nm^3 şi eventual, ceaţă dăunătoare. Aceasta din urmă se poate forma doar la folosirea absorbantului cu o concentraţie prea mare şi la temperaturi prea ridicate.

Scanned with OKEN Scanner

1.4.5.3. Relaţiile generale de bilanţ. Echilibrul procesului de absorbţie

Ecuaţiile de bilanţ se pot scrie prin intermediul gradului de absorbţie a vaporilor de apă şi al gradului de dizolvare şi transformare al bioxidului de sulf. Aceste mărimi sînt definite prin intermediul ecuaţiilor:

$$\eta_{H_2O} = \frac{n^o_{H_2O_{[]_g}} - n_{H_2O_{[]_g}}}{n^o_{H_2O_{[]_g}}}, \qquad \text{(II.1.109)}$$

$$\eta_{SO_2} = \frac{n^o_{SO_2} - n_{SO_2}}{n^o_{SO_2}} = \frac{n^o_{H_2O} - \left(n_{H_2O_{[]_g}} + n_{H_2O_{[]_l}}\right)}{n^o_{SO_2}} = \frac{n_{H_2SO_4}}{n^o_{SO_2}}. \qquad \text{(II.1.110)}$$

Bilanţurile componentelor din faza gazoasă $[SO_2 + H_2O + A'']_g$ sînt următoarele:

$$n_{H_2O_{[]_g}} = n^o_{H_2O_{[]_g}} - n^o_{H_2O_{[]_g}}\eta_{H_2O} = n^o_{[]_g}x^o_{H_2O_{[]_g}} - n^o_{[]_g}x^o_{H_2O_{[]_g}}\cdot\eta_{H_2O};$$

$$n_{SO_2[]_g} = n_{SO_2} = n^o_{[]_g}x^o_{SO_2[]_g} - n^o_{[]_g}x^o_{SO_2[]_g}\eta_{SO_2};$$

$$n_{A''_{[]_g}} = n^o_{A''} = n^o_{[]_g}x^o_{A''_{[]_g}} = n^o_{[]_g}[1 - (x^o_{SO_2} + x^o_{H_2O})].$$

Aceste ecuaţii pot fi scrise şi sub forma:

$$V_{H_2O} = V^o_{[]_g}\cdot x^o_{H_2O}(1 - \eta_{H_2O});\quad V_{SO_2} = V^o_{[]_g}x^o_{SO_2}(1 - \eta_{SO_2});$$

$$V_{A''} = V^o_{[]_g}[1 - (x^o_{SO_2} + x^o_{H_2O})].$$

Bilanţurile componentelor din faza lichidă $[H_2SO_4 + H_2SO_3 + H_2O]_l$ au forma:

$$n_{H_2SO_4[]_l} = n^o_{H_2SO_4[]_l} = n^o_{[]_l}x^o_{H_2SO_4[]_l};$$

$$n_{H_2SO_3[]_l} = n_{H_2SO_3} = n^o_{[]_g}x^o_{SO_3[]_g}\eta_{SO_2};$$

$$n_{H_2O_{[]_l}} = n^o_{[]_l}x^o_{H_2O_{[]_l}} + n^o_{[]_g}x^o_{H_2O_{[]_g}}\eta_{H_2O} - n^o_{[]_g}x^o_{SO_2[]_g}\eta_{SO_2},$$

sau:

$$m_{H_2SO_4} = m^o_{[]_l}\tilde{x}^o_{H_2SO_4[]_l}.$$

$$m_{H_2SO_3} = \frac{M_{H_2SO_3}}{V^M_{[]_g}}x^o_{SO_2[]_g}\eta_{SO_2};\quad m_{H_2O_{[]_l}} = m^o_{[]_l}\tilde{x}^o_{H_2O[]_l} + \frac{M_{H_2O}}{V^M_{[]_g}}\left(x^o_{H_2O_{[]_g}}\eta_{H_2O} - x^o_{SO_2[]_g}\eta_{SO_2}\right).$$

Scanned with OKEN Scanner

Bilanţurile fazelor :

$$n_{[]_g} = n_{H_2O[]_g} + n_{SO_2[]_g} + n''_{A[]_g} = n^o_{[]_g}\left[1 - \left(x^o_{H_2O[]_g}\eta_{H_2O} + x^o_{SO_2[]_g}\eta_{SO_2}\right)\right], \quad \text{(II.1.111)}$$

sau :

$$V_{[]_g} = V^o_{[]_g}\left[1 - \left(x^o_{H_2O[]_g}\eta_{H_2O} + x^o_{SO_2[]_g}\eta_{SO_2}\right)\right];$$

$$n_{[]_l} = n_{H_2SO_4[]_l} + n_{H_2SO_3[]_l} + n_{H_2O[]_l} = n^o_{[]_l} + n^o_{[]_g}x^o_{H_2O[]_g}\eta_{H_2O},$$

sau :

$$m_{[]_l} = m^o_{[]_l} + \frac{M_{H_2O}}{V_{[]_g}}x^o_{H_2O[]_g}\eta_{H_2O} + \frac{M_{H_2SO_3} - M_{H_2O}}{V^M_{[]_g}}x^o_{SO_2[]_g}\eta_{SO_2}. \quad \text{(II.1.112)}$$

Cantitatea de apă trecută din faza gazoasă în acidul de uscare este dată prin relaţia :

$$n^c_{H_2O} = n^o_{H_2O[]_g} - n_{H_2O[]_g} = n^o_{H_2O[]_g}\eta_{H_2O},$$

sau :

$$m^c_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{V^M_{[]_g}}V^o_{[]_g}x^o_{H_2O}\eta_{H_2O}.$$

Deoarece în condiţiile echilibrului dintre cele două faze pot fi folosite relaţiile :

$$x_{H_2O[]_g} = K_{H_2O}x_{H_2O[]_l},$$

$$x_{SO_2[]_g} = K_{SO_2}x_{SO_2[]_l},$$

rezultă :

$$n^o_{[]_g}\left(x^o_{H_2O[]_g}\right)^2(1 - K_{H_2O})\eta^2_{H_2O} + x^o_{H_2O[]_g}\left[n^o_{[]_g}\left(K_{H_2O} - x^o_{H_2O[]_g}\right) + n^o_{[]_l}\left(1 - K_{H_2O}x^o_{H_2O[]_l}\right)\right]\eta_{H_2O} - K_{H_2O}x^o_{SO_2[]_g}\left(n^o_{[]_g} + n^o_{[]_l}x^o_{H_2O[]_l}\right)\eta_{SO_2} + n^o_{[]_l}\left(K_{H_2O}x^o_{H_2O[]_l} - x^o_{H_2O[]_g}\right) = 0,$$

şi

$$n^o_{[]_g}\left(x^o_{SO_2[]_g}\right)^2K_{SO_2}\eta^2_{SO_2} - x^o_{SO_2[]_g}\left(n^o_{[]_l} - K_{SO_2}n^o_{[]_g}\right)\eta_{SO_2} + n^o_{[]_g}x^o_{SO_2[]_g}x^o_{H_2O[]_l}\cdot(K_{SO_2} - 1)\eta_{H_2O}\eta_{SO_2} + n^o_{[]_g}x^o_{H_2O[]_g}x^o_{SO_2[]_g}\eta_{H_2O} + n^o_{[]_l}x^o_{SO_2[]_g} = 0.$$

Pentru determinarea mărimilor K_{H_2O} și K_{SO_3} se folosesc datele experimentale, publicate în îndrumătoare, asupra echilibrului lichid-vapori în sistemul $[H_2SO_4 + H_2SO_3 + H_2O]_l$; K_{H_2O} poate fi determinat și prin intermediul sistemului $[H_2SO_4 + H_2O]_l$. Mărimile corespunzătoare echilibrului $\eta^e_{H_2O}$ și $\eta^e_{SO_3}$ permit întocmirea bilanțurilor teoretice de masă și căldură.

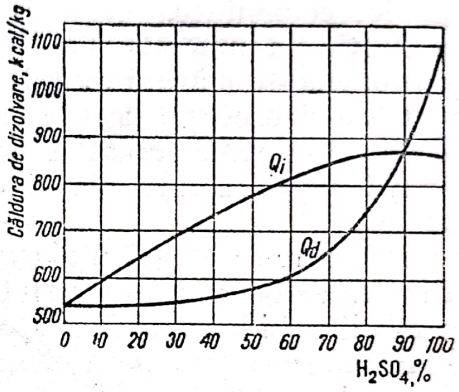


Fig. II.1.71 — Căldură integrală (Q_i) și diferențială (Q_d) de dizolvare a vaporilor de apă în soluții de acid sulfuric.

Principalul efect termic este cel al trecerii vaporilor de apă din faza gazoasă în cea lichidă. În figura II.1.71 este reprezentată, după V. M. R a m m, căldura integrală de dizolvare (la 1 kg soluție) și căldura diferențială de dizolvare (la 1 kg vapori apă).

1.4.5.4. Macrocinetica procesului de absorbție

În conformitate cu mecanismul macrocinetic al procesului pot exista trei modele macrocinetice simple și anume: transferul vaporilor de apă în faza gazoasă, dizolvarea vaporilor de apă și transferul apei de la suprafața de contact în interiorul fazei lichide. În condițiile hidrodinamice specifice stratului cu umplutură, concentrațiilor și temperaturilor uzuale la scară industrială, procesul se desfășoară, conform datelor experimentale existente, după modelul macrocinetic transfer prin faza gazoasă. Ecuația cinetică a procesului absorbției apei în coloanele cu umplutură poate fi scrisă sub forma:

$$q = K_{T[]_g}(p_{H_2O} - p^e_{H_2O}) \qquad \text{(II.1.113)}$$

T u r h a n și J i d e l e v a, ca și A m e l i n și S a r o v găsesc că, coeficientul de transfer al vaporilor de apă nu depinde de concentrația acidului în limitele 75—98% H_2SO_4 și variază puțin cu temperatura. Acești autori recomandă pentru calculul acestei mărimi ecuația empirică:

$$K_{T[]_g} = 1{,}315 \cdot 10^{-2} \cdot w^{0,8} [\text{K moli/m}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{N/m}^2)]$$

1.4.5.5. Analiza procesului de uscare prin absorbţie

Aparatele cele mai folosite astăzi pentru realizarea industrială a procesului de uscare sînt coloanele cu umplutură. Se semnalează folosirea, mult mai redusă, a coloanelor cu talere în regim de spumă, deşi performanţele acestora sînt superioare. Cercetarea acestor coloane continuă pentru clarificarea eficienţei lor economice.

Concentraţia şi temperatura acidului de stropire se stabilesc pe baza datelor de echilibru. Aceste mărimi trebuie să asigure, presupunînd că viteza absorbţiei este mare şi procesul decurge la echilibru, valoarea minimă a presiunii parţiale de echilibru a vaporilor de apă. În practica industrială se folosesc concentraţii cuprinse între 94—98% H_2SO_4 şi temperaturi cuprinse între 303—323 °K.

Densitatea curentului acidului de stropire nu influenţează viteza procesului de absorbţie. Valoarea acesteia trebuie să fie cuprinsă în intervalul care asigură condiţiile hidrodinamice specifice stratului cu umplutură. Calculul acestei mărimi se face pe baza bilanţului termic, admiţînd că acidul final are o concentraţie cu 0,2—0,5% mai scăzută decît cea iniţială. Absorbţia decurge în regim adiabatic, creşterea de temperatură a acidului fiind mică.

Volumul stratului de umplutură, caracteristicele acesteia, densitatea curentului de gaz, temperatura acidului final, etc se determină pe baza productivităţii şi calculului cinetic.

Acidul final se scurge în rezervorul de circulaţie al coloanei cu umplutură, se reconcentrează prin intermediul monohidratului adus din rezervorul de circulaţie al absorbitorului trioxidului de sulf, se răceşte şi se recirculă. Surplusul de acid de uscare, după desorbţia bioxidului de sulf, se introduce în rezervorul de circulaţie al absorbitorului trioxidului de sulf sau se foloseşte ca producţie. Uscarea şi absorbţia formează obişnuit o instalaţie unitară. Reglarea automată se va trata în cadrul acesteia.

1.5. SEPARAREA TRIOXIDULUI DE SULF DIN FAZA GAZOASĂ

1.5.1. Metode de separare

Gazele care părăsesc reactorul de contact conţin trioxidul de sulf format, bioxidul de sulf nereacţionat, vapori de apă şi inerte. Cantitatea vaporilor de apă este neglijabilă în cazul cînd gazele sulfuroase au fost uscate, înainte de introducerea lor în reactorul de contact. Pentru separarea trioxidului de sulf se vor deosebi de aceea următoarele două faze: $[SO_3 + A'']_g$ şi $[SO_3 + H_2O + A'']_g$. Cea de a doua fază poate fi obţinută şi prin introducerea în gazele care au părăsit reactorul de contact a vaporilor de apă din exterior. Numai prima fază poate fi răcită la temperaturi relativ joase înainte de apariţia fazei lichide şi, de aceea, numai separarea trioxidului de sulf din

această fază se poate efectua prin absorbţie. Pentru separarea din cea de a doua fază se recurge la condensare.

Oricare din aceste două metode se realizează prin intermediul răcirii. Se elimină cantitatea de căldură necesară pentru coborîrea temperaturii sistemului, cît şi cantitatea de căldură degajată în procesele de transformare care au loc. Absorbţia cere răcirea pînă la temperaturi mult mai joase decît condensarea. Se poate folosi răcirea directă sau indirectă, intermediară sau concomitentă cu procesul. Condensarea poate fi realizată prin răcire indirectă, concomitentă cu desfăşurarea procesului şi cu obţinere de abur.

1.5.2. Separarea trioxidului de sulf prin absorbţie

1.5.2.1. Structura procesului de absorbţie

Absorbţia trioxidului de sulf poate fi efectuată cu obţinerea oleumului sau monohidratului. Absorbţia cu formare de oleum se foloseşte numai cînd producţia se obţine total sau parţial ca oleum. Cele două procese de absorbţie sînt diferite din punctul de vedere al mecanismului macrocinetic: procesul de absorbţie cu formarea oleumului aparţine procesului fizic tip dizolvare, iar procesul de absorbţie cu formarea monohidratului aparţine procesului chimic tip dizolvare-reacţie.

Ecuaţia caracteristică a procesului de absorbţie cu formarea soluţiei apoase de acid sulfuric poate fi reprezentată sub forma:

$$[SO_3 + A'']_g + [H_2SO_4 + H_2O]_l \rightarrow [H_2SO_4 + H_2O]_l + [A'' + SO_3]_g \quad (II.1.114)$$

Această relaţie implică reacţia:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Mecanismul macrocinetic este reprezentat, considerînd de la început că reacţia decurge cu viteză mare la suprafaţa de contact, prin schema din figura II.1.72. Alături de procesul de absorbţie poate avea loc şi un proces secundar şi anume trecerea apei în faza gazoasă cu formarea şi condensarea unei soluţii apoase de acid sulfuric. Acest proces duce obişnuit la formarea ceţii şi de aceea trebuie evitat. Absorbţia este însoţită de degajare de căldură. Desfăşurarea procesului în regim adiabatic determină o creştere de

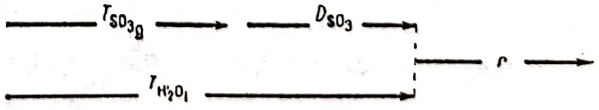


Fig. II.1.72 — Schema structurii de bază a procesului absorbţiei cu formare de monohidrat.

temperatură şi prin aceasta favorizează formarea de ceaţă. De aceea, dacă nu se recurge la regimul izoterm, se foloseşte o cantitate mare de absorbant pentru ca creşterea de temperatură să fie neînsemnată. Contactul dintre fazele reactant se poate efectua după oricare dintre modelele hidrodinamice specifice procesului tip dizolvare-reacţie.

Scanned with OKEN Scanner

Ecuaţia caracteristică a procesului de absorbţie cu formarea oleumului este de forma:

$$[SO_3 + A'']_g + [H_2SO_4 + SO_3]_l \rightarrow [H_2SO_4 + SO_3]_l + [A'' + SO_3]_g \quad (II.1.115)$$

Procesul de transformare implicat este numai dizolvarea:

$$SO_{3[]_g} \rightarrow SO_{3[]_l}$$

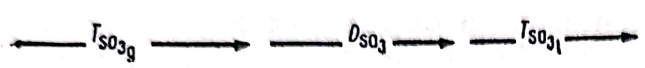


Fig. II.1.73 — Schema structurii procesului absorbţiei cu formarea oleumului.

Mecanismul macrocinetic al acestui proces este reprezentat în schema din figura II.1.73. Are loc transferul trioxidului de sulf prin faza gazoasă $T_{SO_3 g}$, dizolvarea D_{SO_3} şi transferul trioxidului de sulf prin faza lichidă $T_{SO_3 l}$. Problemele termice şi hidrodinamice sînt similare celor indicate în cadrul absorbţiei cu formarea soluţiei apoase.

1.5.2.2. Procesul absorbţiei cu formarea soluţiei apoase

Ecuaţiile de bilanţ se stabilesc luînd în consideraţie reacţia şi ţinînd seama că aceasta are loc pe suprafaţa de contact concomitent cu dizolvarea trioxidului de sulf. Gradul de transformare al trioxidului de sulf se defineşte prin relaţiile:

$$\eta_{SO_3} = \frac{n^0_{SO_3} - n_{SO_3}}{n^0_{SO_3}} = \frac{n^0_{H_2O} - n_{H_2O}}{n^0_{SO_3}} = \frac{n_{H_2SO_4} - n^0_{H_2SO_4}}{n^0_{SO_3}}. \quad (II.1.116)$$

Ecuaţiile obişnuite de bilanţ ale componentelor din faza gazoasă sînt:

$$n_{SO_{3[]_g}} = n_{SO_3} = n^0_{SO_{3[]_g}} - n^0_{SO_{3[]_g}} \eta_{SO_3} = n^0_{[]_g} x^0_{SO_{3[]_g}} (1 - \eta_{SO_3}),$$

$$n_{A''[]_g} = n^0_{A''} = n^0_{[]_g} (1 - x^0_{SO_{3[]_g}}).$$

Ecuaţiile corespunzătoare componentelor din faza lichidă sînt următoarele:

$$n_{H_2SO_{4[]_l}} = n_{H_2SO_4} = n^0_{H_2SO_{4[]_l}} + n^0_{SO_{3[]_g}} \eta_{SO_3} = n^0_{[]_l} x^0_{H_2SO_{4[]_l}} + n^0_{[]_g} x^0_{SO_{3[]_g}} \eta_{SO_3},$$

$$n_{H_2O[]_l} = n_{H_2O} = n^0_{H_2O[]_l} - n^0_{SO_{3[]_g}} \eta_{SO_3} = n^0_{[]_l} (1 - x^0_{H_2SO_{4[]_l}}) - n^0_{[]_g} x^0_{SO_{3[]_g}} \eta_{SO_3}.$$

Ecuaţiile de bilanţ ale celor două faze au forma:

$$n_{[]_g} = n_{SO_{3[]_g}} + n_{A''[]_g} = n^0_{[]_g} - n^0_{[]_g} x^0_{SO_{3[]_g}} \eta_{SO_3}, \quad (II.1.117)$$

$$n_{[]_l} = n_{H_2SO_{4[]_l}} + n_{H_2O[]_l} = n^0_{[]_l}. \quad (II.1.118)$$

Cantitatea de trioxid de sulf separată poate fi exprimată prin ecuaţia:

$$m^c_{SO_3} = \frac{M_{SO_3}}{V^M_{[]_g}} V^o_{[]_g} x^o_{SO_3[]_g} \eta_{SO_3}.$$

Mărimea gradului de transformare de echilibru se poate calcula pe baza datelor referitoare la echilibrul de fază:

$$K_{SO_3} = \frac{x_{SO_3[]_g}}{x_{SO_3[]_l}} = \frac{n^o_{[]_l} x^o_{SO_3[]_g} \cdot (1 - \eta_{SO_3})}{\left(1 - x^o_{SO_3[]_g} \eta_{SO_3}\right)\left(n^o_{[]_l} x^o_{H_2SO_4[]_l} + n^o_{[]_g} x^o_{SO_3[]_g} \eta_{SO_3}\right)}. \quad \text{(II.1.119)}$$

În îndrumătoare de lucrări practice există suficiente date experimentale asupra echilibrului lichid—vapori în sistemul H_2SO_4—H_2O pentru determinarea mărimii K_{SO_3}.

În literatură există date cinetice experimentale suficiente asupra desfăşurării procesului în condiţiile hidrodinamice corespunzătoare stratului cu umplutură. În conformitate cu aceste date, procesul de absorbţie cu formarea soluţiei apoase se desfăşoară după modelul macrocinetic transfer prin faza gazoasă. Pe baza acestuia şi a modelului deplasării ideale a fazei gazoase se ajunge, ca şi la procesul uscării, la ecuaţia cunoscută de calcul:

$$m_{SO_3} = KS\tau\Delta p_{SO_3 m}. \quad \text{(II.1.120)}$$

Coeficientul de transfer se poate determina şi de această dată ca şi la uscare prin intermediul unei ecuaţii empirice simple:

$$K = 8{,}2 \cdot 10^{-5} \cdot w^{0{,}8} \qquad [\text{Kmol/m}^2 \cdot \text{s(N/m}^2)]$$

Dacă soluţia apoasă are o concentraţie mai mică de 98,3% H_2SO_4 se manifestă procesul secundar de formare a ceţii şi calculul menţionat nu mai corespunde.

1.5.2.3. Procesul absorbţiei cu formarea oleumului

Pentru stabilirea ecuaţiilor de bilanţ se ia în consideraţie dizolvarea trioxidului de sulf:

$$SO_{3[]_g} \rightarrow SO_{3[]_l}$$

Gradul de absorbţie este definit prin relaţia:

$$\eta_{SO_3} = \frac{n^o_{SO_3} - n_{SO_3}}{n^o_{SO_3}}. \quad \text{(II.1.121)}$$

Ecuaţiile bilanţurilor componentelor din faza gazoasă sînt exprimate prin:

$$n_{SO_3\square_g} = n^0_{SO_3\square_g} - n^0_{SO_3\square_g}\eta_{SO_3} = n^0_{\square_g}x^0_{SO_3} - n^0_{\square_g}x^0_{SO_3\square_g}\eta_{SO_3},$$

$$n_{A''\square_g} = n^0_{A''\square_g} = n^0_{\square_g}\left(1 - x^0_{SO_3\square_g}\right).$$

iar ale componentelor din faza lichidă prin:

$$n_{SO_3\square_l} = n^0_{SO_3\square_g}\eta_{SO_3} + n^0_{SO_3\square_l} = n^0_{\square_g}x^0_{SO_3\square_g}\eta_{SO_3} + n^0_{\square_l}x^0_{SO_3\square_l},$$

$$n_{H_2SO_4\square_l} = n^0_{H_2SO_4\square_l} = n^0_{\square_l}(1 - x^0_{SO_3\square_l}).$$

Ecuaţiile de bilanţ ale celor două faze au forma:

$$n_{\square_g} = n_{SO_3\square_g} + n_{A''\square_g} = n^0_{\square_g}\left(1 - x^0_{SO_3\square_g}\eta_{SO_3}\right); \qquad \text{(II.1.122)}$$

$$n_{\square_l} = n_{SO_3\square_l} + n_{H_2SO_4\square_l} = n^0_{\square_l} + n^0_{\square_g}x^0_{SO_3\square_g}\eta_{SO_3}. \qquad \text{(II.1.123)}$$

Bilanţul fazei lichide se aduce la forma:

$$m_{\square_l} = m^0_{\square_l} + m^0_{\square_g}x^0_{SO_3\square_g}\eta_{SO_3}.$$

Pe baza datelor experimentale asupra echilibrului lichid-vapori în sistemul H_2SO_4—SO_3, existente în îndrumătoare, se determină gradul teoretic de absorbţie, se întocmeşte bilanţul teoretic, se calculează concentraţia maximă a oleumului. Pentru întocmirea bilanţurilor termice se indică în figura II.1.74 valorile căldurii integrale (Q_i) şi diferenţiale (Q_d) de dizolvare a trioxidului de sulf.

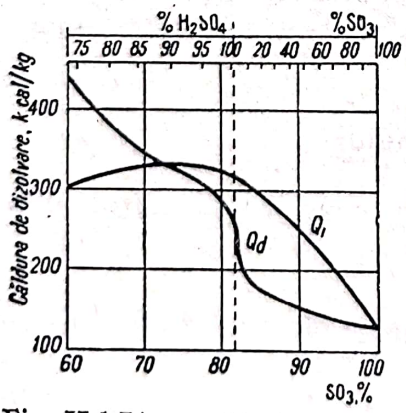


Fig. II.1.74 — Căldura integrală (Q_i) şi diferenţială (Q_d) de dizolvare a trioxidului de sulf.

Datele cinetice experimentale, existente pentru condiţiile hidrodinamice corespunzătoare stratului cu umplutură, arată că şi procesul absorbţiei cu formarea oleumului se desfăşoară după modelul macrocinetic transfer prin faza gazoasă. Ecuaţia finală de calcul este de asemenea ecuaţia (II.1.120). Coeficientul de transfer, pentru oleumul fabricat obişnuit de 20% SO_3 liber, este exprimat prin relaţia empirică

$$K = 5{,}31 \cdot 10^{-5} \cdot w^{0{,}8}\ [\text{kmoli/m}^2 \cdot s \cdot (\text{N/m}^2)].$$

1.5.3. Separarea trioxidului de sulf prin condensare

Procesul de condensare se poate efectua, în funcţie de apa din gazele de contact şi de concentraţia acidului final, cu şi fără introducere de abur din exterior. Răcirea necesară se poate efectua, ca şi la absorbţie, direct sau indirect, ca răcire intermediară sau concomitentă. Procesul de condensare poate fi reprezentat prin ecuaţia caracteristică:

$$[SO_3 + H_2O + A'']_g \rightarrow [H_2SO_4 + H_2O]_l + [A'' + H_2O + H_2SO_4]_g \qquad (II.1.124)$$

sau

$$[SO_3 + H_2O + A'']_g \rightarrow [H_2SO_4 + SO_3]_l + [A'' + SO_4]_g$$

Ambele ecuaţii implică reacţia:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Procesul de separare a trioxidului de sulf prin condensare face parte din cadrul procesului chimic tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni. Structura acestui proces este reprezentată în figura II.1.75. În cazul cînd amestecul molecular se realizează cu viteză mare, reacţia are loc în fiecare punct macroscopic al masei de reacţie. Germenii fazei lichide se pot forma pe suprafaţă sau în volumul fazei gazoase. Acidul sulfuric format în fiecare punct macroscopic se transferă către suprafaţă sau către picătura de lichid.

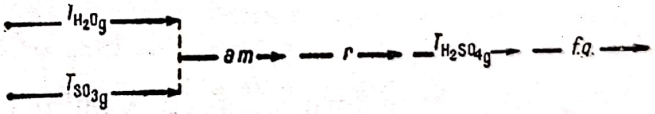


Fig. II.1.75 — Schema structurii de bază a procesului de condensare.

Ecuaţiile de bilanţ se întocmesc pe baza reacţiei şi condensării. Gradul de transformare al trioxidului de sulf se defineşte prin relaţiile:

$$\eta_{SO_3} = \frac{n^o_{SO_3} - n_{SO_3}}{n^o_{SO_3}} = \frac{n^o_{H_2O} - n_{H_2O}}{n^o_{SO_3}} = \frac{n_{H_2SO_4}}{n^o_{SO_3}}, \qquad (II.1.125)$$

$$\eta_{H_2O} = \frac{n_{H_2O} - n_{H_2O_{[]g}}}{n_{H_2O}}; \qquad \eta_{H_2SO_4} = \frac{n_{H_2SO_4} - n_{H_2SO_{4[]g}}}{n_{H_2SO_4}}. \qquad (II.1.126)$$

Condensarea poate fi realizată de asemenea, cu formare de oleum sau monohidrat. În cazul formării monohidratului ecuaţiile de bilanţ ale componentelor şi fazelor au forma :

$$n_{H_2SO_4\square_g} = n_{H_2SO_4} - n_{H_2SO_4}\eta_{H_2SO_4} = n^o_{SO_3}\eta_{SO_3} - n^o_{SO_3}\eta_{SO_3}\eta_{H_2SO_4} =$$

$$= n^o_{\square_g}x^o_{SO_3}\eta_{SO_3} - n^o_{\square_g}x^o_{SO_3}\eta_{SO_3}\eta_{H_2SO_4};$$

$$n_{H_2O\square_g} = n_{H_2O} - n_{H_2O}\eta_{H_2O} = n^o_{H_2O} - n^o_{SO_3}\eta_{SO_3} - n^o_{H_2O}\eta_{H_2O} + n^o_{SO_3}\eta_{SO_3}\eta_{H_2O} =$$

$$= n^o_{\square_g}x^o_{H_2O} - n^o_{\square_g}x^o_{SO_3}\eta_{SO_3} - n^o_{\square_g}x^o_{H_2O}\eta_{H_2O} + n^o_{\square_g}x^o_{SO_3}\eta_{SO_3}\eta_{H_2O}.$$

$$n_{A''\square_g} = n^o_{\square_g}x^o_{A''}.$$

$$n_{\square_g} = n_{SO_3\square_g} + n_{H_2SO_4\square_g} + n_{H_2O\square_g} + n_{A''\square_g} = n^o_{\square_g} - n^o_{SO_3}\eta_{SO_3} -$$

(II.1.127)

$$- n^o_{H_2O}\eta_{H_2O} + n^o_{SO_3}\eta_{SO_3}\eta_{H_2O} - n^o_{SO_3}\eta_{SO_3}\eta_{H_2SO_4}.$$

$$n_{H_2SO_4\square_l} = n_{H_2SO_4} - n_{H_2SO_4\square_g} = n^o_{SO_3}\eta_{SO_3}\eta_{H_2SO_4} = n^o_{\square_g}x^o_{SO_3}\eta_{SO_3}\eta_{H_2SO_4},$$

$$n_{H_2O\square_l} = n^o_{H_2O}\eta_{H_2O} - n^o_{SO_3}\eta_{SO_3}\eta_{H_2O} = n^o_{\square_g}x^o_{H_2O}\eta_{H_2O} - n^o_{\square_g}x^o_{SO_3}\eta_{SO_3}\eta_{H_2O}.$$

$$n_{\square_l} = n_{H_2SO_4\square_l} + n_{H_2O\square_l} = n^o_{H_2O}\eta_{H_2O} - n^o_{SO_3}\eta_{SO_3}\eta_{H_2O} + n^o_{SO_3}\eta_{SO_3}\eta_{H_2SO_4}.$$

(II.1.128)

Gradul de transformare al trioxidului de sulf la echilibru se poate calcula, reacţia desfăşurîndu-se în faza gazoasă, prin intermediul relaţiilor cunoscute:

$$K_p = \frac{(1 - \eta_{SO_3})(x^o_{H_2O} - x^o_{SO_3}\eta_{SO_3} - x^o_{H_2O}\eta_{H_2O} + x^o_{SO_3}\eta_{SO_3}\eta_{H_2O})P}{(1 - \eta_{H_2SO_4})(1 - x^o_{SO_3}\eta_{SO_3})}. \quad \text{(II.1.129)}$$

Mărimea K_p se calculează pe baza relaţiilor termodinamice obişnuite. După A. G. Amelin se obţine, la exprimarea presiunilor parţiale în mm Hg, relaţia :

$$\lg K_p = 5{,}881 - \frac{5\,000}{T} + 1{,}75\lg T - 5{,}7 \cdot 10^{-4}T.$$

Mărimile η_{H_2O} şi $\eta_{H_2SO_4}$ se determină pe baza echilibrului lichid vapori în sistemul $H_2SO_4—H_2O$. Pe baza gradelor de transformare la echilibru se determină bilanţurile teoretice. În figura II.1.76 se reprezintă după A. G. A m e l i n, variaţia cu temperatura a mărimilor x_{SO_3} şi $x_{H_2SO_4}$ în absenţa fazei lichide şi a mărimilor $x_{SO_3[]_g}$, $x_{H_2SO_4[]_g}$, $x_{H_2SO_4[]_l}$ corespunzătoare echilibrului dintre cele două faze. Această diagramă este construită pentru o fază gazoasă iniţială cu compoziţia $x^0_{SO_3} = 0{,}0629$, $x^0_{H_2O} = 0{,}1009$.

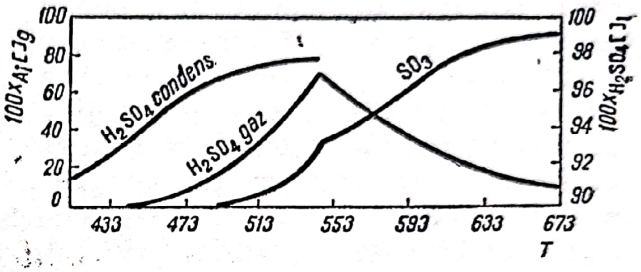


Fig. II.1.76 — Diagrama concentraţiei de echilibru a componentelor din faza gazoasă (faza lichidă) — temperatură. A_i — H_2SO_5, SO_3.

Se constată că prin răcirea acestei faze are loc reacţia chimică şi prin aceasta scade concentraţia trioxidului de sulf şi se măreşte aceea a acidului sulfuric. Faza lichidă $[H_2SO_4 + H_2O]_l$ apare la 546 °K. În momentul apariţiei acestei faze mai există 30 % din cantitatea iniţială de trioxid de sulf nereacţionat. Prin continuarea răcirii au loc concomitent reacţia, condensarea la suprafaţă sau în volum. La 473 °K nu se mai găseşte trioxid de sulf în faza gazoasă, iar la 423 °K nici acid sulfuric. În cazul considerat condensarea se termină la 423 °K şi duce la obţinerea unei soluţii apoase de acid sulfuric cu aproape 92 % H_2SO_4.

Procesul de condensare se poate desfăşura după trei mecanisme macrocinetice: mecanismul macrocinetic formarea germenilor pe suprafaţă, în volum, cît şi pe suprafaţă şi în volum. Pentru realizarea la scară industrială interesează, în primul rînd, mecanismul macrocinetic corespunzător formării germenilor pe suprafaţă. Procesul se desfăşoară după acest mecanism, numai dacă viteza transferului de masă către suprafaţă este mai mare decît viteza globală a formării germenilor în volum şi a transferului de masă către aceşti germeni. Se poate presupune că această condiţie este îndeplinită dacă reacţia are loc cu viteză mică şi condensarea se desfăşoară într-un reactor tubular cu diametrul mic. Se mai poate presupune că, în cadrul mecanismului macrocinetic corespunzător formării germenilor pe suprafaţă, procesul de răcire are un rol important în stabilirea cineticii întregului proces de condensare. În cadrul purificării umede s-au indicat deja unele relaţii referitoare la descrierea cantitativă a condensării soluţiilor de acid sulfuric. Pentru completa descriere a acestui proces, sînt încă necesare cercetări experimentale pentru stabilirea condiţiilor mai precise de desfăşurare a procesului după un mecanism sau altul, pentru stabilirea modelului macrocinetic şi stabilirea pe baza acestuia a ecuaţiilor de calcul.

Scanned with OKEN Scanner

1.5.4. Analiza proceselor de separare a trioxidului de sulf din gazele de contact

Separarea trioxidului de sulf poate fi efectuată la scară industrială prin oricare din cele două metode analizate. Alegerea uneia sau alteia dintre acestea, depinde de modul în care trebuie să se efectueze purificarea gazelor sulfuroase. În cazul purificării umede şi uscării gazelor sulfuroase se alege absorbţia, iar în cazul purificării uscate sau calde se alege condensarea. Nu sînt date suficiente pentru a aprecia eficacitatea economică a înlocuirii, în cazul cînd se foloseşte purificarea umedă, a operaţiilor de uscare şi absorbţie cu operaţia de condensare.

Procesul de condensare poate fi realizat cu sau fără formare de ceaţă. La nivelul cunoştinţelor actuale apare mai economică desfăşurarea procesului de condensare cu formare parţială de ceaţă, cu separarea acesteia prin filtre electrice sau prin alte metode. Condensarea se poate realiza, spre deosebire de absorbţie, prin intermediul răcirii indirecte şi respectiv cu obţinerea de abur. Procesul de condensare se realizează astăzi în industrie în coloane cu umplutură sau cu talere, prin răcire directă şi în reactoare tubulare prin răcire indirectă.

Pentru extracţia practic completă a trioxidului de sulf este necesar ca gazele să fie spălate final cu un acid, deasupra căruia concentraţia trioxidului de sulf total să fie apropiată de zero. Deoarece, între 303 şi 333 °K, concentraţia minimă de echilibru a trioxidului de sulf total este aceea de deasupra acidului cu 98,3 % H_2SO_4, extracţia finală se efectuează cu acest acid. Întrucît procesul nu decurge industrial la echilibru este posibil ca, în condiţiile locale, concentraţia optimă să varieze în jurul valorii menţionate. L. I. Jivaikin găseşte, că o creştere a concentraţiei la 99 % H_2SO_4, a determinat mărirea gradului de extracţie într-o coloană cu umplutură.

Cantitatea de acid final (m_a) poate fi exprimată în cazul cînd se face uscarea şi nu se introduce apă din exterior, prin intermediul ecuaţiei:

$$m_a = m^c_{H_2O} + m^c_{SO_3} = \frac{V^o_{[]_g}}{V^M_{[]_g}} \left(M_{H_2O} x^o_{H_2O} \eta_{H_2O} + M_{SO_3} x^o_{SO_3} \eta_{SO_3}\right).$$

Concentraţia acidului final poate fi exprimată prin relaţia:

$$\bar{x}_{SO_3} = \frac{m^c_{SO_3}}{m_a} = \frac{1}{1 + \dfrac{M_{H_2O} x^o_{H_2O} \eta_{H_2O}}{M_{SO_3} x^o_{SO_3} \eta_{SO_3}}}.$$

Producţia se obţine însă nu ca acid cu o concentraţie oarecare ci, funcţie de nevoile economiei naţionale, de echilibrul lichid-solid şi lichid-vapori, în sistemul H_2O-SO_3, sub forma oleumului de 20 % SO_3 (*lib*), monohidrat sau acid de uscare. În aceste condiţii, pentru o anumită compoziţie a gazelor

care rezultă din reactorul de contact, se poate calcula concentraţia vaporilor de apă din gazele sulfuroase necesare pentru obţinerea producţiei dorite:

$$x^{o}_{H_2O} = \frac{M_{SO_3}}{M_{H_2O}} \frac{1 - \bar{x}_{SO_3}}{\bar{x}_{SO_3}} \frac{x^{o}_{SO_3}\eta_{SO_3}}{\eta_{H_2O}}.$$

Cantitatea de apă necesară producţiei poate varia prin ridicarea temperaturii gazelor care suferă purificarea umedă şi prin introducerea apei din exterior. În ultimul caz este nevoie să se calculeze randamentul în acid η_a, definit prin relaţia:

$$\eta_a = \frac{m^{T}_{SO_3}}{m^{c}_{SO_3}} = 1 + \frac{m^{ext}_{SO_3}}{m^{c}_{SO_3}} = 1 + \frac{m^{ext}_{l^o} \bar{x}^{ext}_{SO_3}}{m^{c}_{SO_3}}. \qquad \text{(II.1.130)}$$

Uscarea şi absorbţia alcătuiesc o instalaţie care se reglează unitar. În figura II.1.77, este reprezentată schema de principiu a automatizării secţiei de uscare-absorbţie, în cazul cînd se folosesc pentru realizarea proceselor corespunzătoare stratul cu umplutură şi întreaga producţie se scoate sub forma oleumului. În acest caz se reglează concentraţia şi temperatura acizilor de stropire prin intermediul debitelor de alimentare cu acizi şi apă

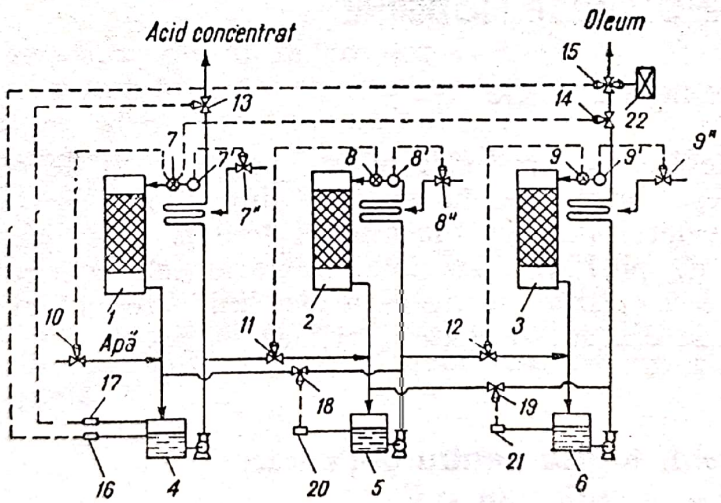


Fig. II.1.77 — Schema automatizării instalaţiei de uscare şi absorbţie.

1 — turn de uscare; *2* — absorber pentru monohidrat; *3* — absorber pentru oleum; *4,5,6* — colectoare de acid; *7,8,9* — traductoare de concentraţie; *7',8'9'* — traductoare de temperatură; *7'',8'',9''* — traductoare de debit; *10, 11,12,13,14* — ventile; *15,16,17,18,19,20,21* — regulatoare de nivel; *22* — punct pentru dispecer.

de răcire, precum şi nivelul acizilor din colectoarele de acid pentru a asigura debitul corespunzător producţiei. Concentraţia oleumului de stropire se menţine la valoarea prescrisă, măsurînd cu ajutorul traductorului (*9*), plasat în circuitul absorbitorului de oleum (*3*), concentraţia oleumului şi reglînd debitul de monohidrat prin intermediul ventilului (*12*). Similar

Scanned with OKEN Scanner

se reglează concentraţiile acidului care alimentează turnul de uscare (*1*) şi monohidratului care alimentează absorbitorul de monohidrat (*2*), prin intermediul traductoarelor (*7*) şi (*8*), precum şi a ventilelor (*10*) şi (*11*) care modifică debitul apei din afară şi al acidului de uscare. Prin intermediul traductoarelor de temperatură (*7'*), (*8'*) şi (*9'*), cît şi a celor de debit al apei de răcire (*7''*), (*8''*) şi (*9''*) se reglează temperatura acizilor de stropire. Cantitatea de producţie se reglează cu ajutorul traductorului (*16*) şi regulatorului de nivel (*15*). Prin intermediul traductorului (*21*) şi regulatorului de nivel (*19*) excesul de oleum trece din colectorul (*6*) în colectroul (5), iar excesul de monohidrat trece din colectorul (*5*) în (*4*) prin intermdiul traductorului (*20*) şi regulatorului de nivel (*18*). Dacă cantitatea vaporilor de apă reţinută la uscare este mai mare decît cea necesară pentru scoaterea întregii producţii sub formă de oleum, concentraţia acidului de uscare scade la 93% H_2SO_4. Atunci regulatorul de concentraţie (*7*) comandă închiderea ventilului (*14*) şi creşterea nivelului în colectorul (*6*), cînd nivelul acizilor atinge valoarea necesară, traductorul (*17*) comandă ventilul (*13*) şi o parte din producţie este scoasă sub forma acidului de uscare.

1.6. LINII TEHNOLOGICE MODERNE

1.6.1. Probleme generale

Liniile tehnologice moderne sînt bazate pe procesul de contact. Aceste linii se deosebesc între ele, în special, după materia primă folosită, deoarece aceasta determină tipul instalaţiei de obţinere a gazelor sulfuroase şi a instalaţiei de purificare specială. Întrucît cele mai utilizate materii prime sînt sulful şi pirita, se tratează aici liniile tehnologice de obţinere a acidului sulfuric din aceste materii prime.

1.6.2. Linii tehnologice pentru obţinerea acidului sulfuric din sulf

În general, sulful elementar nu conţine arsen şi, ca urmare, linia tehnologică nu conţine secţia de purificare specială. În figura II.1.78 este reprezentată schema unei linii pentru obţinerea acidului sulfuric din sulf. Specificul acestei linii, în afară de inexistenţa purificării speciale, îl constituie instalaţia de topire şi de ardere. Sulful este livrat ca material solid sau lichid. În primul caz, este necesară instalaţia de topire şi filtrare. Topirea se realizează obişnuit într-un vas cu trei compartimente: în primul are loc topirea sub agitare, în cel de al doilea decantarea impurităţilor şi în cel de de al treilea depozitarea sulfului lichid în vederea alimentării cuptorului de ardere. În schema din figură, sulful topit din cel de al doilea comparti-

Scanned with OKEN Scanner

ment (*4*) trece prin filtrul (*5*) şi apoi în ultimul compartiment (*6*). Arderea are loc în cuptorul (*7*), cameră orizontală goală construită din oţel şi căptuşită cu zidărie, prevăzută cu unul sau mai multe injectoare. Pentru ardere se foloseşte aerul uscat din turnurile de uscare (*1*) şi (*2*). Cuptorul este legat direct cu cazanul recuperator de căldură (*8*), în care gazele se răcesc

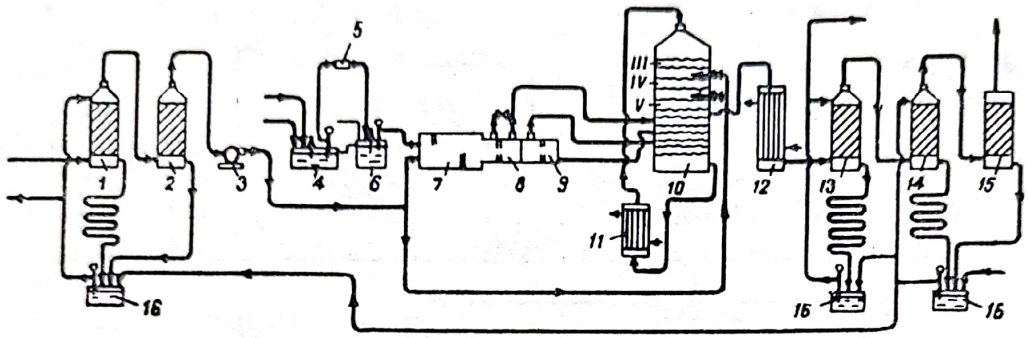


Fig. II.1.78 — Schema fabricării acidului sulfuric din sulf.
1 — turn de uscare; *2,15* — separator de picături; *3* — ventilator de aer; *4* — rezervor; *5* — filtru; *6* — rezervor de acid pur; *7* — cuptor; *8* — evaporator; *9* — supraîncălzitor; *10* — aparat de contact; *11* — schimbător de căldură; *12* — răcitor de anhidridă; *13* — absorbitor de oleum; *14* — absorbitor de monohidrat; *16* — rezervoare de circulaţie.

pînă la temperatura de aprindere. Cu această temperatură gazele intră în primul strat şi la ieşirea din acesta trec prin supraîncălzitorul (*9*). Răcirea gazelor după stratul al treilea şi al patrulea se face prin amestecare cu gaze proaspete reci. După ieşirea din reactorul de contact (*10*), gazele se răcesc în schimbătorul de căldură (*12*), trec prin absorbitorul de oleum (*13*) şi de monohidrat (*14*), fiind apoi evacuate prin separatorul de stropi (*15*). La folosirea unui sulf impur este nevoie şi de un filtru de gaze.

Avantajele folosirii sulfului constau în: investiţii reduse, cheltuieli mici pentru exploatare, recuperarea de căldură, construcţii în aer liber, obţinerea acidului de mare puritate. Se pot construi instalaţii compacte cu capacităţi mari de producţie.

1.6.3. Linii tehnologice pentru obţinerea acidului sulfuric din minereuri sulfuroase

1.6.3.1. Oxidarea sulfului din minereu prin intermediul oxigenului din aer

Liniile tehnologice pentru obţinerea acidului din minereuri sulfuroase se pot împărţi în două grupe: linii care folosesc pirite şi linii care folosesc gazele metalurgice. În ultimul caz, instalaţia de prăjire a minereurilor face parte din linia tehnologică pentru obţinerea metalului neferos corespunză-

tor. Pentru exemplificare, în figura II.1.79 este reprezentată schema instalaţiei pentru obţinerea acidului sulfuric din pirită cu un singur strat fluidizat (Tip L u r g i).

Piritele sînt preluate din depozitul de pirită şi prin intermediul unei benzi principale de transport, ajung n hala cuptoarelor de prăjire. De pe

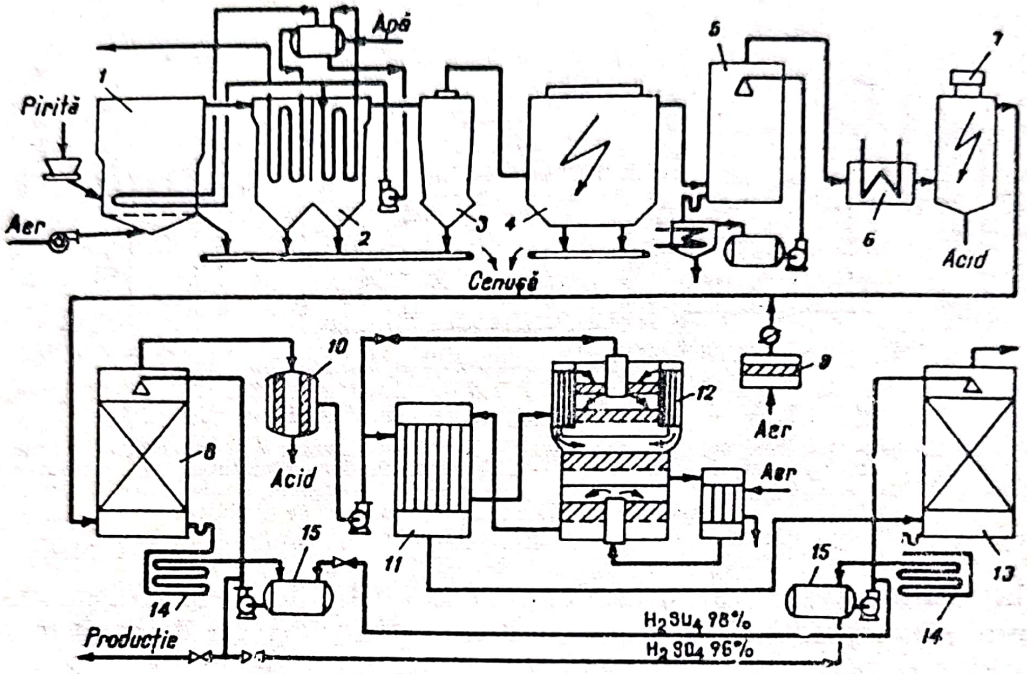


Fig. II.1.79 — Schema instalaţiei de obţinere a acidului sulfuric din pirită.
1 — cuptor cu strat fluidizat; *2* — recuperator de căldură; *3* — ciclon; *4* — filtru electric uscat; *5* — turn de spălare; *6* — răcitor de gaze; *7* — filtru electric umed; *8* — turn de uscare; *9* — filtru de aer; *10* — filtru de gaze; *11* — schimbător de căldură; *12* — reactor de conversie; *13* — turn de absorbţie; *14* — răcitor de acid; *15* — colectoare de acid.

banda principală, materialul este aruncat pe banda transversală prevăzută cu un cîntar. Cantităţile de pirită cîntărite şi înregistrate sînt apoi aruncate pe benzile reversibile şi de aici în buncărele de stocaj. Din acestea pirita este extrasă cu ajutorul benzilor cu plăci şi trimisă, prin intermediul dozatoarelor cu taler cu turaţie reglabilă şi a unui jgheab în reactorul cu strat fluidizat (*1*). Gazele formate în reactor trec prin recuperator (*2*), printr-un ciclon (*3*) şi prin filtrul electric uscat (*4*). Cenuşa este extrasă în sistem etanş din cuptor, cazan, ciclon şi filtrul electric uscat. Prin sistemul de transport al cenuşii, aceasta ajunge, după ce a fost răcită indirect într-un tambur de răcire şi umezire, în depozitul de cenuşă. Instalaţia de purificare specială este alcătuită din turnul de răcire (*5*), prevăzut cu un răcitor de acid şi un decantor, din răcitorul indirect (*6*), din filtrul electric umed (*7*), turnul de uscare (*8*) şi filtrul de gaze (*10*). Aerul de diluare trece prin filtrul (*9*) în conducta de gaze sulfuroase înainte de uscare. Instalaţia de contact este alcătuită din reactorul (*12*) şi schimbătoarele corespunzătoare de căldură. Separarea trioxidului de sulf se face prin absorbţie în turnul de monohidrat (*13*).

1.6.3.2. Oxidarea sulfului din minereu prin intermediul oxigenului din oxidul Fe_2O_3

În U.R.S.S. s-a dezvoltat procedeul de obţinere a bioxidului de sulf (100 % SO_2) prin oxidarea după reacţiile:

$$FeS_2 + 16Fe_2O_3 = 11Fe_3O_4 + 2SO_2 - 0{,}449 \cdot 10^6 J.$$

$$11Fe_3O_4 + 2{,}75O_2 = 16{,}5Fe_2O_3 + 1{,}276 \cdot 10^6 J.$$

Procesele chimice corespunzătoare au loc în reactore în strat fluidizat, reactorul şi regeneratorul formînd un corp comun. Bioxidul de sulf gazos este introdus după purificarea uscată, într-un turn de spălare, în care are loc eliminarea restului de praf, răcirea şi uscarea. De aici gazele trec prin filtre electrice umede şi apoi la diluare cu aer în reactorul de contact şi în instalaţia de absorbţie. Instalaţia este simplă, compactă şi se pretează la automatizare.

1.6.3.3. Obţinerea simultană a sulfului elementar şi a acidului sulfuric (procedeul Outokumpu)

Pentru folosirea piritelor arsenifere şi a cenuşii în metalurgie s-a elaborat un procedeu de separare a bisulfurii în sulf şi monosulfură. Odată cu sulful se separă arsenul şi alte impurităţi; monosulfura fără arsen este prăjită

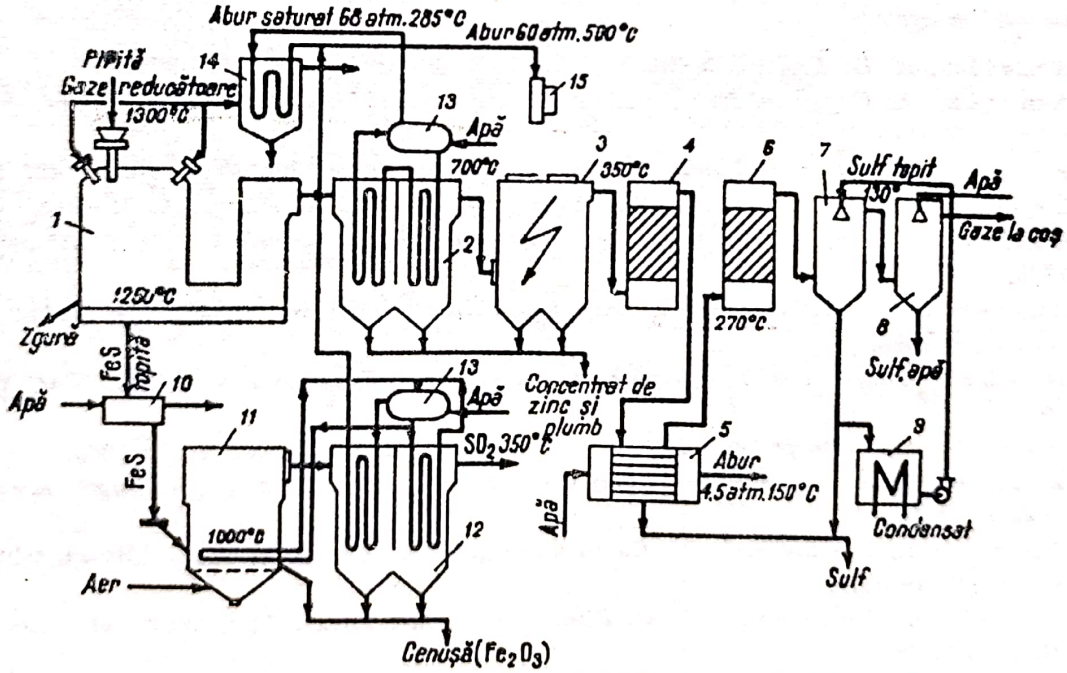


Fig. II.1.80. — Instalaţia pentru prăjirea piritei după procedeul O u t o k u m p u.

1 — cuptor tip cuvă; *2* — recuperator de căldură; *3* — filtru electric uscat; *4,6* — coloane cu catalizator; *5* — generator de abur; *7,8* — condensatoare de sulf; *9* — rezervor pentru topirea sulfului; *10* — cuvă de granulare; *11* — cuptor pentru arderea pirotinei în strat fluidizat; *12* — recuperator de căldură; *13* — separator de abur; *14* — supraîncălzitor de abur; *15* — turbogenerator.

într-un reactor cu un singur strat fluidizat pentru obținerea gazelor sulfuroase, care fără purificare specială, sînt trecute în instalația de contact. În figura II.1.80 este reprezentată schema acestui procedeu. În reactorul tip cuvă (*1*) are loc descompunerea termică a bisulfurii și topirea monosulfurii de fier. Topitura se granulează în cuva de granulare (*10*). Granulele se introduc în reactorul cu strat fluidizat (*11*), gazele formate trec prin recuperatorul de căldură (*12*) în instalația de contact. Faza gazoasă din reactor este formată din sulf, gaze reducătoare obținute prin arderea unui combustibil și impurități. Sulfurile de arsen, stibiu și plumb trec în faza gazoasă. Sulfura de zinc se volatilizează parțial, iar cea de cupru rămîne alături de FeS. Sulfurile de stibiu, plumb, zinc se condensează separîndu-se; sulful se separă apoi de arsen prin spălare cu apă de var. Căldura gazelor din reactorul (*1*) este recuperată prin generare de abur în recuperatorul (*2*). Praful se separă în filtrul electric uscat (*3*). Hidrogenul sulfurat și oxisulfura de carbon existente în aceste gaze sînt transformate catalitic în sulf în reactoarele (*4*) și (*6*). În generatorul de abur (*5*) începe condensarea sulfului, care continuă în turnul de spălare cu sulf topit (*7*) și turnul de răcire cu apă (*8*).

Bibliografie

Lucrări generale

1. Amelin, A. G. *Proizvodstvo sernoi kislotî.* Goshimizdat, Moskva, 1964.
2. Amelin, A. G. *Osnovî avtomatizații proizvodstvo sernoi kislotî kontaktîm metodom.* Goshimizdat, Moskca, 1961.
3. Aris, R. *The Optimal Design of Chemical Reactors.* Academic Press. New-York. 1961.
4. Boreskov, G. K. *Kataliz v proizvodstve sernoi kislotî.* Goshimizdat, Moskva, 1954.
5. Calistru, C.ș.a. *Tehnologii moderne în industria acidului sulfuric.* C.D.I.C.P., București, 1965.
6. Curievici, I. *Automatizări în industria chimică,* Editura, didactică și pedagogică, București, 1966.
7. Dueker, E d.ș.a. *The manufacture of sulfuric acid.* Champman and Hall, New York, 1959.
8. Fasullo, O. *Sulfuric acid.* Mc Graw Hill Book Company, New-York, 1965.
9. Fialko, G. M. *Avtomatizațiia oborudovaniia dlea proizvodstvo sernoi kislotî.* Maşghiz, Moskva, 1961.
10. Joffe, I, I., Pismen, L. M. *Cataliza eterogenă în ingineria chimică.* Editura, tehnică, București, 1967.
11. Kunii, D., Levenspiel, O. *Fluidization Engineering.* John Wiley et Sons Inc, New-York, 1969.
12. Malin, M. K. *Tehnologia acidului sulfuric.* Editura tehnică, București, 1953.
13. Malin, M. K. *Spravocinik sernoi kislatcika.* Goshimizdat, Moskva, 1952.
14. Ostrovskii, S. M., Volin, M. *Metodî optimizații himiceskîh reactorov.* Izd. Himiia, Moskva, 1967.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 2

TEHNOLOGIA CLORULUI ŞI A COMPUŞILOR SĂI ANORGANICI

2.1. INTRODUCERE

2.1.1. Produse finite, proprietăţi, întrebuinţări, dinamica producţiei

Produsele primare ale industriei clorosodice sînt clorul, hidroxidul de sodiu şi hidrogenul. Toate aceste produse au multiple utilizări atît în industria chimică, cît şi în cadrul altor industrii. Dintre acestea, clorul este considerat în prezent produsul principal. Creşterea producţiei mondiale de clor pînă la aproximativ 20 mil. tone în anul 1970 se explică prin domeniile largi şi importante de folosire ale acestuia în industria chimică modernă. Principalii compuşi anorganici ai clorului sînt clorurile metalice şi nemetalice, produsele de albit ca hipocloriţii de sodiu şi calciu, cloritul de sodiu, clorura de var, cît şi cloraţii alcalini. În prezenta lucrare se tratează numai problemele referitoare la obţinerea produselor primare — clorul, soluţia de hidroxid de sodiu şi hidrogenul.

Clorul se utilizează în stare gazoasă, direct la locul de producţie, sau se transportă în stare lichidă. Îmbunătăţirea şi ieftinirea procedeelor de lichefiere, noile metode de protecţie a suprafeţelor şi în special cauciucarea, utilizarea materialelor plastice moderne, permit transportul clorului lichid prin conducte, cisterne, sau tancuri navale şi, în felul acesta, creează posibilităţi mai largi de folosire a clorului. Condiţiile utilizării clorului sînt facilitate şi de faptul că în prezent se cunosc şi sînt indicate în literatură valorile tuturor proprietăţilor necesare atît calculului tehnic cît şi condiţiilor de utilizare a acestuia.

În urmă cu o jumătate de secol principalii consumatori ai clorului erau: industria celulozei şi hîrtiei, industria textilă şi industria produselor anorganice; în prezent datorită enormei dezvoltări a industriei chimice, domeniile utilizării clorului s-au schimbat fundamental. Cel mai mare debuşeu al clorului îl constituie, ca urmare, industria chimică şi, în cadrul acesteia industria organică. Principalele domenii de utilizare actuală a clorului sînt:

1) În industria celulozei şi hîrtiei şi în industria textilă pentru înălbire.

2) În industria organică pentru clorurarea hidrocarburilor olefinice, parafinice şi ciclice în scopul obţinerii de compuşi intermediari, solvenţi, substanţe de impregnare, antidăunători, cauciuc sintetic, materiale plastice etc. Cel mai mare consumator de clor al industriei organice se consideră a fi clorura de vinil.

3) În industria anorganică pentru fabricarea clorurilor metalice (aluminiu, fier, titan, staniu), a clorurilor nemetalice (sulf, fosfor, siliciu, germaniu), a acidului clorhidric de sinteză, a hipoclori-

ţilor, cloriţilor şi cloraţilor, a clorurii de var, a bromului, purificarea apei. etc. Repartiţia consumului de clor între aceste ramuri diferă mult după specificul unei anumite economii. În tabelul II.2.1 se indică, pentru exemplificare repartizarea consumului de clor în S.U.A. în anul 1966.

Tabelul II.2.1.

Repartizarea consumului de clor în S.U.A. în anul 1966, %

— Industria clorosodică	5
— Industria produselor intermediare	4
— Industria organică	53
— Industria anorganică	12
— Industria celulozei şi hîrtiei	19
— Diverse scopuri	7

Industria clorului şi a produselor clorosodice, deşi relativ tînără, a cunoscut în ultima vreme o amplă dezvoltare. Se poate aprecia că după anul 1950 clorul a înlocuit acidul sulfuric pentru a caracteriza gradul de dezvoltare al industriei chimice a unei ţări. Stabilirea datelor statistice referitoare la producţia mondială de clor întîmpină unele dificultăţi legate de faptul că pentru multe ţări nu există date de producţie, în timp ce pentru altele nu este indicată producţia primară, ci numai cota care a fost dirijată spre prelucrare. În tabelul II.2.2 şi figura II.2.1. sînt indicate datele estimative, existente în literatură, privind dinamica producţiei mondiale de clor.

Tabelul II.2.2

Dinamica producţiei mondiale de clor mii tone/an

1938	1950	1955	1960	1965	1967	1970*
1 558	3 000	5 500	8 599	13 748	16 300	20 000

Din tabelul II.2.2 şi figura II.2.1 se vede că producţia mondială de clor aproape s-a dublat în 1967, faţă de 1960. Se apreciază că în anul 1970 producţia de clor va fi cu 8—10% mai mare decît în anul 1967. Prevederile privind ritmul anual de dezvoltare în continuare a producţiei de clor diferă foarte mult între ele datorită problemelor specifice ale acestei industrii. Astfel, cea mai mare cantitate de clor (80%) se obţine prin electroliza clorurilor alcaline şi apare problema echilibrului economic între clor şi hidroxid de sodiu, deoarece cererea mondială de clor creşte cu 10% pe an, în timp ce necesarul de sodă caustică creşte cu numai 5% în aceeaşi perioadă de timp. Datorită acestui raport ţările industrializate

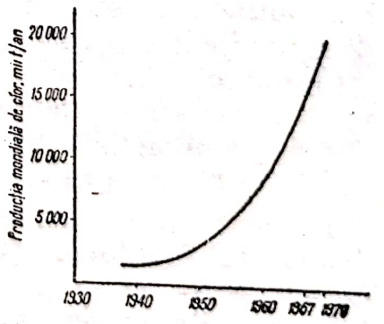


Fig. II.2.1 — Producţia mondială de clor

* producţia prevăzută.

posedă un surplus de sodă, în timp ce ţările în curs de dezvoltare au o cerere mare de sodă. Pe de altă parte pentru producţia unei tone de clor se consumă aproximativ $11{,}88.10^9$J ceea ce face ca dezvoltarea acestei industrii să fie corelată cu producţia energiei electrice.

Producţia de clor, în continuă creştere, rămîne atributul ţărilor dezvoltate deoarece complexele clorosodice pentru a fi rentabile trebuie să fie compuse din unităţi mari. Tendinţa aceasta de creştere a capacităţii instalaţiilor este caracteristică industriei clorului. De exemplu, în S.U.A. se consideră că dimensiunea medie a unei instalaţii de clor este de circa 205 t/zi; se construiesc deja instalaţii cu capacitatea de 300—450 t/zi şi se prevede pentru viitoarele instalaţii o creştere a capacităţii la 600 t/zi, iar mai tîrziu la 1 000 t/zi.

În ţara noastră, în cadrul programului general de dezvoltare a industriei chimice, s-a atribuit un rol deosebit de important acestei industrii. Existenţa unei importante baze de materii prime, a resurselor de energie electrică capabile să asigure necesarul solicitat au creat condiţii favorabile dezvoltării industriei produselor clorosodice. În tabelul II. 2.3. este indicată dinamica producţiei de hidroxid de sodiu în România, datele cuprinzînd şi hidroxidul de sodiu obţinut prin metoda chimică.

Tabelul II.2.3

Dinamica producţiei de hidroxid de sodiu în România, mii tone/an

1938	1950	1955	1960	1963	1965	1968	1970
12	15	23	74	166	233	275	350

În viitor, datorită condiţiilor favorabile menţionate, se prevede dezvoltarea în continuare a industriei produselor clorosodice prin linii moderne de mare capacitate.

2.1.2. Materia primă

Materia primă principală pentru obţinerea produselor clorosodice este clorura de sodiu. Aceasta reprezintă cel mai important mineral al sodiului şi se găseşte ca sare gemă în toate formaţiunile geologice a rocilor sedimentare, iar în soluţie se găseşte atît în apa mărilor şi oceanelor, cît şi în apa lacurilor continentale sărate. Se apreciază că rezervele mondiale de sare gemă sînt de aproximativ 1 000 miliarde tone şi că apele mărilor conţin peste 36 000 miliarde tone clorură de sodiu. Aceste date arată că rezervele de materie primă pentru industria produselor sodice şi clorosodice sînt practic inepuizabile. Producţia mondială totală de sare gemă, sare marină şi saramură a fost în anul 1965 de aproximativ 85 mil. tone.

La noi în ţară masivele de sare se situează în zona subcarpatică începînd din nordul Moldovei pînă în Oltenia (Cacica, Tîrgu-Ocna, Slănic, Prahova, Ocnele Mari) şi în podişul Transilvaniei (Dej, Ocna-Mureş, Praid, Ocna Sibiului). Producţia de sare a ţării noastre sub formă de sare gemă şi saramură a fost în anul 1969 de 2,725 mil. tone.

Scanned with OKEN Scanner

În afară de cantitățile importante de sare tehnică folosite în industria produselor sodice și clorosodice, clorura de sodiu își găsește întrebuințare în industria coloranților, săpunului, textilă, celulozei, pielăriei, farmaceutică, în conservarea alimentelor, în medicină și în alimentație.

Clorura de sodiu pură este incoloră, cristalizează în sistemul cubic și și are densitatea de 2 100—2 600 kg/m³.

În literatura de specialitate sînt indicate proprietățile clorurii de sodiu solide și a soluțiilor apoase ale acesteia. Atît sarea gemă, cît și saramura naturală conțin o serie de impurități, natura și cantitatea acestora depinzînd de tipul de zăcămînt. În mod obișnuit impuritățile principale din sare sînt: clorurile și sulfații de calciu, potasiu, magneziu, carbonați. În tabelul II.2.4 este indicată compoziția chimică a sării din cîteva zăcăminte din țara noastră, după STAS 2 906—51.

Tabelul II.2.4

Caracteristicile sării industriale din unele zăcăminte din România

Caracteristica	curată					impură					
	Slănic	Tîrgul Ocna	Ocna Mureș	Ocnele Mari	Ocna Dejului	Slănic	Tîrgul Ocna	Ocna Mureș	Ocnele Mari	Ocna Dejului	Praid
Clorură de sodiu % min	95,75	98,20	97,00	97,50	98,20	97,50	97,20	96,10	96,80	97,00	96,00
Clorură de calciu % max	0,05	0,15	0,15	0,30	0,10	0,10	0,30	0,30	0,40	0,12	0,35
Clorură de magneziu % max	0,18	0,12	0,17	0,15	0,12	0,20	0,15	0,18	0,18	0,13	0,19
Sulfat de sodiu % max	lipsă	lipsă	0,06	lipsă	lipsă	lipsă	lipsă	0,06	lipsă	lipsă	0,10
Sulfat de calciu % max	0,85	0,90	0,80	0,00	0,95	1,20	0,20	0,80	1,20	0,95	1,10
Sulfat de magneziu % max	lipsă	lipsă	0,05	1,95	lipsă	lipsă	lipsă	0,05	0,12	lipsă	lipsă
Oxid feric % max	0,06	0,05	0,10	0,15	0,05	0,17	0,16	0,20	0,20	0,10	0,20
Substanțe insolubile — în apă % max	0,20	0,50	1,80	0,12	0,50	0,75	1,30	2,50	1,20	1,75	2,50
Umiditate % max	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

În funcție de natura zăcămintului existent, pentru obținerea clorurii de sodiu se pot utiliza următoarele metode:

— obținerea clorurii de sodiu solide prin exploatarea minieră a zăcămintelor de sare gemă;

— obținerea saramurii direct în camere subterane;

— obținerea clorurii de sodiu prin evaporarea apei de mare sau a apei lacurilor sărate;

— obținerea clorurii de sodiu prin evaporarea la fierbere a soluțiilor saline.

Scanned with OKEN Scanner

Extracția sării geme se efectuează prin procedee miniere, metodele efective de extracție depinzînd de tipul și caracteristicile zăcămîntului, cît și de nivelul dezvoltării tehnicii miniere. Astfel, în vechime, extracția sării geme se făcea prin exploatare la zi; s-a trecut apoi la exploatarea prin metoda clopotelor care a dăinuit pînă aproape de sfîrșitul secolului al XIX-lea. Metoda actuală de extracție este denumită metoda camerelor. Metoda constă, după cum rezultă din figura II.2.2, în săparea unui puț vertical în adîncul masivului de sare, cu galerii la diferite adîncimi. Din galerii se deschid apoi camere cu profil, în general, trapezoidal; în aceste camere sarea se extrage prin împușcare cu explozivi și tăiere cu haveuza. Bulgării de sare se transportă mecanizat în galerii, apoi sînt scoși la suprafață cu ascensorul montat în puțul minei. După extragerea din mină, sarea se macină și se clasează, în funcție de cerințele consumatorilor.

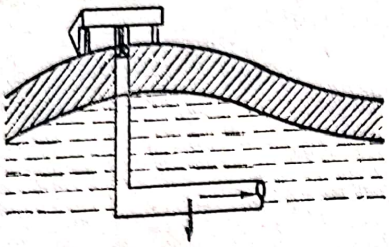


Fig. II.2.2 — Exploatarea minieră a sării

Costul ridicat al exploatării miniere a zăcămintelor de sare gemă, necesitatea construirii instalațiilor de dizolvare, atunci cînd sarea se utilizează sub forma soluțiilor saturate, a adus în discuție posibilitatea obținerii directe a saramurii în masivul de sare. În acest sens a fost concepută metoda exploatării sării prin sonde, metodă la care specialiștii români și-au adus o prețioasă contribuție. Această metodă constă în pomparea sub presiune a unui curent de apă în masivul de sare, obținîndu-se o saramură aproape saturată care, sub presiunea noilor cantități de apă, părăsește masivul și este împinsă la suprafață. Pentru a dirija procesul de dizolvare și pentru a se obține în masivul de sare goluri cu dimensiuni anterior stabilite, se introduce în sondă un produs petrolier care este mai ușor decît apa, nu dizolvă sarea și deci protejează bolta camerei de extracție. Instalația constă dintr-un sistem de tuburi concentrice prin care se introduce apa și produsul petrolier și se evacuează saramura. Schema unei astfel de instalații este reprezentată în figura II.2.3.

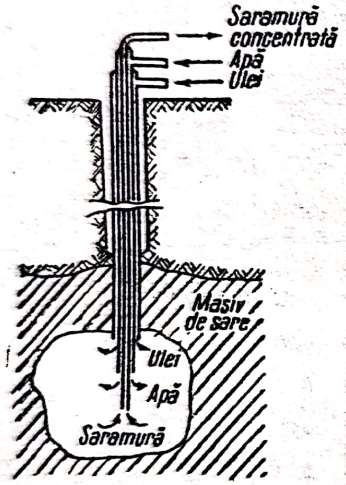


Fig. II.2.3 — Schema unei exploatări de sare cu sonde.

După ieșirea la suprafață saramura este trecută la decantoare unde se depun argila și impuritățile mecanice antrenate odată cu saramura din masivul de sare. De aici pînă la uzinele consumatoare saramura este transportată cu ajutorul pompelor, prin conducte speciale pentru saramură numite saleducte.

În țările lipsite de sare gemă metoda principală de obținere a clorurii de sodiu este extracția acesteia din apele mărilor, oceanelor și lacurilor sărate. În acest scop apa de mare este pompată în bazine cu suprafață mare, concentrarea realizîndu-se prin evaporare în atmosferă sau prin înghețare în regiunile reci. Sarea obținută are însă o puritate mult mai scăzută decît sarea gemă.

În unele situații clorura de sodiu solidă se obține prin evaporarea la fiebere a saramurii naturale din izvoare sau a aceleia obținute prin sonde. În funcție de compoziția saramurii și de tipul procedeului de cristalizare este uneori necesar să se efectueze o operație de purificare preliminară a saramurii în vederea îndepărtării impurităților care au tendința să se depună sub formă de cruste.

Scanned with OKEN Scanner

În principiu metoda constă în evaporarea apei din saramură la temperatura de fierbere, concomitent depunîndu-se cristale de sare de diferite dimensiuni. Instalaţiile industriale utilizate au evoluat în timp de la tăvile plane deschise pînă la instalaţiile moderne de concentrare sub vid. În figura II.2.4 este redată schema unei instalaţii de concentrare a saramurii la vid.

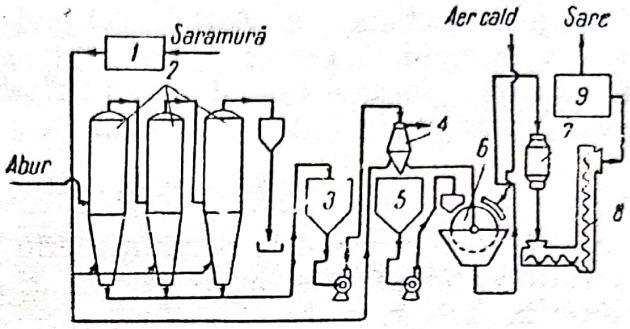


Fig. II.2.4 — Schema unei instalaţii de obţinere a sării prin evaporare la vid.

1 — rezervor de saramură; *2* — evaporator în trei trepte; *3* — rezervor colector; *4* — spălător; *5* — amestecător; *6* — filtru; *7* — cîntar; *8* — transportor cu bandă; *9* — depozit sare.

Sarea obţinută prin evaporare sub formă de suspensie este trecută la filtrare şi apoi la uscare. Soluţia mamă de la filtru este readusă în circuit.

La noi în ţară, datorită zăcămintelor uriaşe de sare gemă, atît pentru alimentaţie, cît şi pentru industrie se foloseşte numai sare gemă. Clorura de sodiu se utilizează sub forma sării solide pentru metoda cu catodă de mercur şi sub forma saramurii de sondă pentru metoda cu diafragmă.

2.1.3. Metode generale de fabricare a clorului

Clorul elementar se poate obţine atît prin metode chimice, cît şi prin metode electrochimice. Pînă în anul 1890 clorul a fost obţinut exclusiv prin procedee chimice, după această dată punerea în funcţiune a primei instalaţii industriale de electroliză, posibilităţile de perfecţionare continuă şi avantajele acestui nou procedeu au frînat însă dezvoltarea metodelor chimice. Creşterea consumului de clor în diferitele domenii de aplicare a determinat dezvoltarea rapidă a procedeelor de electroliză a clorurilor alcaline, astfel încît în prezent cea mai mare parte din cantitatea de clor fabricată se obţine prin procedee electrochimice.

În procedeele electrolitice însă producţia clorului este legată de producţia hidroxidului de sodiu prin procedeul comun de fabricaţie. Din această cauză o mărire a debuşeului pentru un produs provoacă un exces din celălalt produs, astfel încît necesarul de clor sau hidroxid de sodiu a constituit alternativ elementul determinant al dezvoltării metodelor electrochimice. În prezent, dezvoltarea considerabilă a industriilor consumatoare de clor determină în ţările cu industrie chimică dezvoltată un exces de hidroxid de sodiu. Pentru a elimina aceste neajunsuri s-a reluat cercetarea procedeelor chimice care permit obţinerea clorului, fără producţia concomitentă de hidroxid de sodiu. Cu toate acestea, în epoca actuală procedeele electrochimice domină industria clorului.

Scanned with OKEN Scanner

2.1.3.1. Procedee chimice pentru obținerea clorului

Procedeele chimice pentru obținerea clorului se bazează pe reacția de oxidare a ionului Cl^- din clorura de sodiu sau din acidul clorhidric. Funcție de natura materiei prime și a condițiilor de oxidare s-au elaborat, în timp, mai mult metode. Astfel, cel mai vechi procedeu industrial de fabricare a clorului, elaborat de W a l t e r W e l d o n, se baza pe reacția de oxidare a ionului Cl^- din acidul clorhidric de către bioxidul de mangan conform ecuației:

$$4HCl + MnO_2 = Cl_2 + MnCl_2 + 2H_2O$$

Acest procedeu a fost îmbunătățit prin regenerarea bioxidului de mangan la tratarea clorurii de mangan cu var, astfel încît piroluzita putea fi readusă în circuit.

Mai tîrziu s-a elaborat procedeul catalitic de oxidare a HCl, cunoscut sub numele de procedeul D e a c o n. Procedeul constă în oxidarea ionului Cl^- din acidul clorhidric cu oxigenul din aer, la o temperatură cuprinsă între 673 și 873°K în prezența clorurii de cupru, $CuCl_2$, drept catalizator. Reacția de oxidare este de forma:

$$4HCl + O_2 = 2Cl_2 + 2H_2O$$

Randamentul de transformare al acidului clorhidric este cuprins între 60 și 80%. În ultima vreme procedeul D e a c o n a fost modificat și ameliorat. În acest scop acidul clorhidric gazos uscat și oxigenul se amestecă în raportul de 2:1, amestecul se preîncălzește la 473° K și se trece peste o topitură de clorură de potasiu și clorură ferică. Gradul de transformare al acidului clorhidric este 60—70%, conținutul clorului în gaze ajungînd pînă la 90—95%.

O altă grupă de procedee chimice utilizează drept materie primă direct clorura de sodiu. Unul din acestea constă în tratarea la cald, a clorurii de sodiu cu acid azotic conform reacției:

$$3NaCl + 4HNO_3 = 3NaNO_3 + Cl_2 + NOCl + 2H_2O$$

Clorura de nitrozil formată este oxidată cu oxigen, la temperatra de 573—673°K, utilizînd drept catalizator oxidul de aluminiu.

$$2NOCl + O_2 = 2NO_2 + Cl_2$$

Bioxidul de azot este trecut la absorbție în apă în vederea reformării acidului azotic. Deci prin acest procedeu se obține, alături de clor și azotat de sodiu.

Un alt procedeu indicat în literatură prevede tratarea clorurii de sodiu cu anhidridă sulfurică, conform reacției:

$$NaCl + SO_3 = NaSO_3Cl$$

Scanned with OKEN Scanner

Peste 473 °K, compusul de adiție se descompune cu formarea clorului

$$3NaSO_3Cl = Na_2S_2O_7 + NaCl + SO_2 + Cl_2$$

Dificultățile care apar la separarea clorului de bioxid de sulf au limitat însă dezvoltarea acestui procedeu.

În același sens se poate utiliza un amestec de bioxid de sulf și oxigen.

Analiza eficienței economice a metodelor chimice arată că perspective de dezvoltare au îndeosebi metodele care utilizează acidul clorhidric drept materie primă. Posibilitățile de dezvoltare a acestor metode sînt justificate prin existența unor cantități mari de acid clorhidric deșeu în industria de sinteză organică.

Procedeele electrolitice de obținere a clorului din soluțiile de cloruri au la bază reacția electrochimică de descompunere a clorurilor în soluții apoase. Se întrebuințează cu totul sporadic soluțiile de clorură cuprică sau ferică, metodele industriale actuale utilizînd exclusiv soluțiile de clorură de sodiu și potasiu.

Procedeul de electroliză a soluțiilor de clorură de sodiu se realizează industrial în două variante, în funcție de natura catodului:

— metoda cu catod lichid, în care catodul este format din mercur, plumb, sau diferite aliaje în stare topită.

Deoarece cea mai largă răspîndire în calitate de catod o are mercurul, metoda industrială este denumită metoda cu catod de mercur;

— metoda cu catod solid, în care catodul este confecționat din metale dure, de obicei din fier.

După forma catodului respectiv după forma constructivă a diafragmei, electrolizoarele cu catod solid și diafragmă pot fi:

— cu diafragmă orizontală;

— cu diafragmă verticală.

Deoarece în prezent pe plan mondial clorul se obține dominant prin procedeele de electroliză a soluțiilor apoase de clorură de sodiu, în continuare se prezintă detaliat numai aceste procedee.

2.2. TEHNOLOGIA CLORULUI ȘI A SODEI CAUSTICE ELECTROLITICE

2.2.1. Procesul de electroliză a soluțiilor de clorură de sodiu

2.2.1.1. Structura procesului

Procesul de electroliză a soluțiilor de clorură de sodiu este format din procesele anodic și catodic. Primul aparține procesului tip adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni, în timp ce al doilea aparține fie procesului tip adsorbție-reacție-formare și creștere de germeni, fie

Scanned with OKEN Scanner

procesului tip adsorbţie-reacţie-dizolvare. Pe această bază există şi două variante ale procesului de electroliză a soluţiilor apoase de clorură de sodiu şi anume: procesul de electroliză cu catod solid, în care procesul anodic şi catodic aparţin procesului tip adsorbţie-reacţie-formare şi creştere de germeni şi procesul de electroliză cu catod de mercur, în care procesul catodic aparţine procesului tip adsorbţie-reacţie-dizolvare. Ecuaţia caracteristică a procesului de electroliză cu catod solid are forma:

$$[NaCl + H_2O]_l + [A]_s + [C]_s \rightarrow [Cl_2 + A_1'']_g + [H_2 + A_2'']_g + \\ + [NaCl + NaOH + H_2O]_l + [A]_s + [C]_s \qquad (II.2.1)$$

Acestui proces îi corespund reacţiile electrochimice:

$$Cl^- \rightleftarrows Cl + e^- \qquad (II.2.2)$$

$$H^+ + e^- \rightleftarrows H \qquad (II.2.3)$$

şi reacţiile chimice:

$$Cl + Cl \rightleftarrows Cl_2 \qquad (II.2.4)$$

$$H + H \rightleftarrows H_2 \qquad (II.2.5)$$

Procesul de electroliză cu catod de mercur poate fi reprezentat prin ecuaţia caracteristică:

$$[NaCl + H_2O]_l + [A]_s + [Hg]_l \rightarrow [Cl_2 + A_1'']_g + [Hg + Na]_l + [NaCl + H_2O]_l + [A]_s.$$

De această dată reacţiile electrochimice şi chimice corespunzătoare sînt de forma:

$$Cl^- \rightleftarrows Cl + e^- \qquad Na^+ + e^- \rightleftarrows Na.$$

$$Cl + Cl \rightrightarrows Cl_2 \qquad (II.2.6)$$

Procesul anodic are, în ambele variante ale procesului de electroliză, acelaşi mecanism macrocinetic. Acesta este reprezentat prin schema din figura II.2.5. Ionul de clor trece prin faza lichidă către suprafaţa anodului ca rezultat al proceselor simultane de transfer şi de migraţie. În cazul cînd

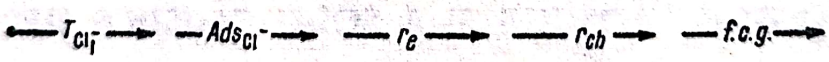


Fig. II.2.5 — Structura de bază a procesului anodic

anodul este poros trebuie luată în consideraţie şi trecerea prin pori. În schema structurii de bază nu s-a inclus un asemenea proces, datorită faptului că, la scară industrială anodul se foloseşte astăzi impregnat, adică cu pori prin care nu poate pătrunde soluţia. Trecerea ionului de clor prin pori se cercetează numai pentru stabilirea condiţiilor de impregnare. Adsorbţia ionului de clor este urmată de reacţia electrochimică cu formarea particulei chimice Cl, de reacţia chimică de polimerizare cu formarea particulei

chimice Cl_2 și de procesele de formare și creșterea germenilor fazei noi, respectiv a clorului gazos. Anodul este un electrod indiferent format, în genere, din grafit impregnat sau titan platinat fără pori.

Procesul catodic în electroliza cu catod solid are mecanismul macrocinetic reprezentat prin schema din figura II.2.6. De această dată trece ionul

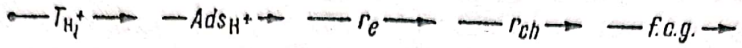


Fig. II.2.6 — Structura de bază a procesului de descărcare a ionului de hidrogen.

H^+ prin faza lichidă către suprafața exterioară a catodului solid, electrod indiferent compact, fără pori. Ca și în cazul procesului anodic, urmează adsorbția, reacția electrochimică, reacția chimică, formarea și creșterea germenilor fazei noi, a hidrogenului gazos. Ionii OH^- și Na^+, corespunzători hidrogenului și clorului degajat, duc la formarea soluției lichide finale indicate în ecuația (II.2.1).

Procesul catodic în electroliza cu catod de mercur are mecanismul macrocinetic reprezentat prin schema din figura II.2.7. Se consideră trecerea

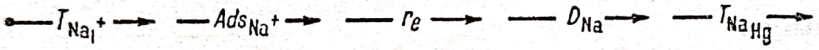


Fig. II.2.7 — Structura de bază a procesului catodic pe electrodul format din mercur.

ionului Na^+ la suprafața mercurului, adsorbția și reacția electrochimică pe această suprafață. De această dată, după reacția electrochimică, are loc un proces de dizolvare a sodiului rezultat și de transfer a acestuia în interiorul volumului mercurului, cu formarea amalgamului de sodiu.

Reacția electrochimică catodică este însoțită cu consum de electroni și cea anodică de degajare de electroni. Aceasta arată că în structura de bază ar trebui să se includă și procesele corespunzătoare de trecere a electronilor. Vitezele acestor procese sînt însă mari și de aceea s-a neglijat existența lor în schema structurii de bază a proceselor anodice și catodice. Trecerea curentului de la sursa electrică către și de la electrozi determină însă, alături de procesul anodic și catodic și procesele: trecerea curentului prin conductorii de cupru, prin anod, prin catod, prin contacte, prin electrolit și, în cazul electrolizei cu catod solid, prin diafragmă.

Trecerea curentului prin reactor, concretizat sub numele de celulă electrolitică sau electrolizor, este însoțită de transformarea parțială de energie electrică în energe termică. În condițiile unei izolări termice satisfăcătoare, se poate considera că procesul de electroliză decurge după un regim termic adiabatic.

Trecerea curentului prin reactor, ca și modul de realizare a contactului dintre electrozi și soluția apoasă de clorură de sodiu, depind de varianta

Scanned with OKEN Scanner

procesului de electroliză. În procesul electrolizei cu catod solid, soluția apoasă de clorură de sodiu circulă printr-un reactor cu electrozi imobili separați obișnuit printr-o diafragmă, iar produsele rezultate se prezintă sub forma clorului gazos, a hidrogenului gazos și a soluției ternare $NaCl—NaOH—H_2O$. În procesul de electroliză cu catod de mercur numai anozii sînt imobili; mercurul circulă continuu în echi sau contracurent, cu saramura. De această dată, produsele rezultate sînt clorul gazos și amalgamul de sodiu; saramura foarte puțin sărăcită în NaCl se reîntoarce pentru resaturare. Amalgamul de sodiu este transformat într-un al doilea reactor, pila sau descompunătorul, în mercur, soluție binară $NaOH—H_2O$ și hidrogen gazos.

2.2.1.2. Stoichiometria procesului

Masa inițială de reacție, corespunzătoare procesului de electroliză, este faza reprezentată prin simbolul $[NaCl + H_2O]_l$; impuritățile existente pot fi neglijate. Compoziția chimică exprimată în număr de moli poate fi indicată prin intermediul combinațiilor:

$$n^o_{NaCl}, \quad n^o_{H_2O}.$$

De aici relațiile:

$$n^o_T = n^o_{[]_l} = n^o_{NaCl} + n^o_{H_2O},$$

sau

$$m^o_T = m^o_{[]_l} = m^o_{NaCl} + m^o_{H_2O}.$$

Cele mai frecvente mărimi intensive folosite pentru a se exprima compoziția fazei lichide sînt fracția de masă și concentrația volumetrică. Compoziția chimică a saramurii inițiale se exprimă prin:

$$x^o_{NaCl} = \frac{m^o_{NaCl}}{m^o_{[]_l}},$$

sau

$$C^o_{NaCl} = \frac{n^o_{NaCl}}{V^o_{[]_l}}.$$

Pentru a exprima compoziția chimică și fazică a masei de reacție în procesul de electroliză trebuie să se țină seama de procesele de transformare de masă: reacții chimice și electrochimice, procese de adsorbție și desorbție. În stabilirea ecuațiilor algebrice de bilanț se poate însă considera, că procesele de adsorbție și desorbție sînt incluse în reacțiile electrochimice de electrod.

Scanned with OKEN Scanner

În procesul de electroliză a saramurii cu electrod solid se poate scrie pe baza reacțiilor electrochimice de electrod (II.2.2) și (II.2.3), a reacțiilor de polimerizare (II.2.4) și (II.2.5) și a reacțiilor de disociație electrolitică a clorurii de sodiu și a apei, următoarea ecuație globală:

$$2\,NaCl = 2\,Na^+ + Cl_2 + 2e^-$$

$$2\,H_2O + 2\,e^- = 2OH^- + H_2$$

$$2\,NaCl + 2\,H_2O = 2\,Na^+ + 2\,OH^- + Cl_2 + H_2 \qquad (II.2.7)$$

Compoziția chimică și fazică a masei de reacție, la un moment oarecare din desfășurarea procesului de electroliză cu catod solid, se va exprima cu ajutorul reacției globale (II.2.7), considerînd apariția a două faze pure și anume, una formată din clor și cealaltă, din hidrogen. Așa dar rezultă:

$$\eta_{NaCl} = \frac{n^o_{NaCl} - n_{NaCl}}{n^o_{NaCl}} = \frac{n^o_{H_2O} - n_{H_2O}}{n^o_{NaCl}} = \frac{n_{Na^+}}{n^o_{NaCl}} = \frac{n_{OH^-}}{n^o_{NaCl}} = \frac{n_{Cl_2}}{\frac{1}{2}\,n^o_{NaCl}} = \frac{n_{H_2}}{\frac{1}{2}\,n^o_{NaCl}} \qquad (II.2.8)$$

Ecuațiile de bilanț ale componenților au, conform cu relațiile (II.2.8), următoarele forme:

$$n_{NaCl} = n^o_{NaCl} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}, \qquad m_{NaCl} = m^o_{NaCl} - m^o_{NaCl}\eta_{NaCl}; \qquad (II.2.9)$$

$$n_{H_2O} = n^o_{H_2O} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}, \qquad m_{H_2O} = m^o_{H_2O} - \frac{M_{H_2O}}{M_{NaCl}}\,m^o_{NaCl}\eta_{NaCl_2}; \qquad (II.2.10)$$

$$n_{Na^+} = n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}, \qquad m_{Na^+} = \frac{M_{Na^+}}{M_{NaCl}}\,m^o_{NaCl}\eta_{NaCl}; \qquad (II.2.11)$$

$$n_{OH^-} = n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}, \qquad m_{OH^-} = \frac{M_{OH^-}}{M_{NaCl}}\,m^o_{NaCl}\eta_{NaCl}; \qquad (II.2.12)$$

$$n_{Cl_2} = \frac{1}{2}\,n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}, \qquad m_{Cl_2} = \frac{1}{2}\,\frac{M_{Cl_2}}{M_{NaCl}}\,m^o_{NaCl}\eta_{NaCl}; \qquad (II.2.13)$$

$$n_{H_2} = \frac{1}{2}\,n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}, \qquad m_{H_2} = \frac{1}{2}\,\frac{M_{H_2}}{M_{NaCl}}\,m^o_{NaCl}\eta_{NaCl}. \qquad (II.2.14)$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuaţiile de bilanţ ale fazelor, conform cu cele indicate mai sus, au forma :

$$n_{[]_l} = n_{NaCl} + n_{H_2O} + n_{Na^+} + n_{OH^-}$$

$$m_{[]_l} = m^o_{[]_l} + \frac{(M_{Na^+} + M_{OH^-}) - (M_{NaCl} + M_{H_2O})}{M_{NaCl}} m^o_{NaCl}\eta_{NaCl} =$$

$$= m^o_{[]_l} - 0{,}62\, m^o_{NaCl}\eta_{NaCl}; \qquad \text{(II.2.15)}$$

$$n_{[Cl_2]_g} = \frac{1}{2} n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}, \qquad \text{(II.2.16)}$$

$$m_{[Cl_2]_g} = 0{,}60\, m^o_{NaCl}\eta_{aCl}\,; \qquad \text{(II.2.17)}$$

$$n_{[H_2]_g} = \frac{1}{2} m^o_{NaCl}\eta_{NaCl}, \qquad \text{(II.2.18)}$$

$$m_{[H_2]_g} = 0{,}02\, m^o_{NaCl}\eta_{NaCl}. \qquad \text{(II.2.19)}$$

Bilanţul tuturor componenţilor, respectiv al tuturor fazelor, se exprimă prin ecuaţiile :

$$n_T = n_{NaCl} + n_{H_2O} + n_{Na^+} + n_{OH^-} + n_{Cl_2} + n_{H_2} =$$

$$= n_{[]_l} + n_{[Cl_2]_g} + n_{[H_2]_g} = n^o_T + n^o_{NaCl}\eta_{NaCl},$$

$$m_T = m^o_T + \frac{2M_{Na} + 2M_{OH} + M_{Cl_2} + M_{H_2} - (2M_{NaCl} + 2M_{H_2O})}{2M_{NaCl}} m^o_{NaCl}\eta_{NaCl}$$

Uneori este mai util să se folosească, în stabilirea ecuaţiilor de bilanţ, randamentul de curent în locul gradului de transformare. În procesul de electroliză cu catod solid se face apel, în mod obişnuit, la randamentul de curent în clor (η_{Cl}) şi randamentul de curent în hidrogen (η_H), mărimi definite prin relaţiile cunoscute :

$$\eta_{Cl} = \frac{n_{Cl}}{\frac{1}{F} I\tau}, \qquad \text{(II.2.20)} \qquad \eta_H = \frac{n_H}{\frac{1}{F} I\tau}. \qquad \text{(II.2.21)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din ecuațiile (II.2.13), (II.2.14), (II.2.20), (II.2.21) și, ținînd seama că $n_{Cl} = 2n_{Cl_2}$ și $n_H = 2n_{H_2}$, rezultă :

$$\eta_{NaCl} = \frac{1}{n^o_{NaCl}} \frac{I\tau}{F} \eta_{Cl}, \qquad \text{(II.2.22)} \qquad \eta_{Cl} = \frac{1}{n^o_{NaCl}} \frac{I\tau}{F} \eta_H. \qquad \text{(II.2.23)}$$

Pe baza ecuațiilor (II.2.22) și (II.2.23) ecuațiile de bilanț capătă formele următoare :

$$n_{NaCl} = n^o_{NaCl} - \frac{I\tau}{F} \eta_{Cl}; \qquad m_{NaCl} = m^o_{NaCl} - \frac{M_{NaCl}}{F} I\tau\eta_{Cl};$$

$$n_{H_2O} = n^o_{H_2O} - \frac{I\tau}{F} \eta_H; \qquad m_{H_2O} = m^o_{H_2O} - \frac{M_{H_2O}}{F} I\tau\eta_H;$$

$$n_{Na^+} = \frac{I\tau}{F} \eta_{Cl}; \qquad m_{Na^+} = \frac{M_{Na}}{F} I\tau\eta_{Cl};$$

$$n_{OH^-} = \frac{I\tau}{F} \eta_H; \qquad m_{OH^-} = \frac{M_{OH}}{F} I\tau\eta_H;$$

$$n_{Cl_2} = \frac{1}{2} \frac{I\tau}{F} \eta_{Cl}; \qquad m_{Cl_2} = \frac{M_{Cl_2}}{2F} I\tau\eta_{Cl};$$

$$n_{H_2} = \frac{1}{2} \frac{I\tau}{F} \eta_H; \qquad m_{H_2} = \frac{M_{H_2}}{2F} I\tau\eta_H.$$

De asemenea :

$$n_{[]_l} = n^o_{[]_l},$$

$$m_{[]_l} = m^o_{[]_l} - [(M_{NaCl} - M_{Na})\,\eta_{Cl} + (M_{H_2O} - M_{OH})\,\eta_H] \frac{I\tau}{F} =$$

$$= m^o_{[]_l} - (35{,}34\,\eta_{Cl} + 1{,}00\eta_H) \frac{I\tau}{F};$$

$$n_{[Cl_2]_g} = \frac{1}{2} \cdot \frac{I\tau}{F} \eta_{Cl}; \qquad m_{[Cl_2]_g} = 35{,}45 \frac{I\tau}{F} \eta_{Cl};$$

$$n_{[H_2]_g} = \frac{1}{2} \frac{I\tau}{F} \eta_H; \qquad m_{[H_2]_g} = 1{,}00 \frac{I\tau}{F} \eta_H;$$

$$n_{[]_g} = n_{[Cl_2]_g} + n_{[H_2]_g} = \frac{1}{2} \frac{I\tau}{F} (\eta_{Cl} + \eta_H),$$

$$m_{[]_g} = m_{[Cl_2]_g} + m_{[H_2]_g} = (35{,}45\eta_{Cl} + 1{,}00\eta_H) \frac{I\tau}{F};$$

$$n_T = n^o_T + \frac{1}{2} (\eta_{Cl} + \eta_H) \frac{I\tau}{F}, \qquad m_T = m^o_T.$$

Scanned with OKEN Scanner

Compoziţia chimică a fazei lichide la un moment oarecare, exprimată prin intermediul fracţiilor de masă este dată prin relaţiile:

$$x_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{m_{[]_l}} = \frac{m^o_{NaCl} - 58{,}44\,\frac{I\tau}{F}\,\eta_{Cl}}{m^o_{[]_l} - (35{,}45\eta_{Cl} + 1{,}00\eta_H)\,\frac{I\tau}{F}};$$

$$x_{NaOH} = \frac{m_{Na^+} + m_{OH^-}}{m_{[]_l}} = \frac{(22{,}99\eta_{Cl} + 17{,}00\eta_H)\,\frac{I\tau}{F}}{m^o_{[]_l} - (35{,}45\eta_{Cl} + 1{,}00\eta_H)\,\frac{I\tau}{F}}.$$

În 1935 G. A n g e l stabileşte o relaţie între concentraţiile volumetrice ale clorurii şi hidroxidului de sodiu din catolit şi concentraţia volumetrică a clorurii de sodiu din saramura iniţială. Dacă se admite că volumul fazei lichide se poate exprima prin intermediul ecuaţiei (I.2.17), atunci, ţinînd seama de ecuaţiile (II.2.8), (II.2.9), (II.2.11) şi (II.2.12) se poate scrie

$$C_{NaCl} = (1 - \eta_{NaCl})\,\frac{C^o_{NaCl}}{1 + \alpha\eta_{NaCl}};\quad C_{NaOH} = \eta_{NaCl}\,\frac{C^o_{NaCl}}{1 + \alpha\eta_{NaCl}}.$$

Pe baza acestor ecuaţii se ajunge la relaţia lui A n g e l:

$$C_{NaCl} = \frac{1 - \eta_{NaCl}}{\eta_{NaCl}}\,C_{NaOH} = \left(\frac{V^o_{[]_l}C^o_{NaCl}}{V_{[]_l}C_{NaOH}} - 1\right)C_{NaOH} = \frac{V^o_{[]_l}}{V_{[]_l}}\,C^o_{NaCl} - C_{NaOH}.$$

Clorul şi hidrogenul se obţin ca faze gazoase separate şi de aceea interesează şi următoarele relaţii:

$$x_{[Cl_2]_g} = \frac{n_{[Cl_2]_g}}{n_{[]_g}} = \frac{\eta_{Cl}}{\eta_{Cl} + \eta_H},$$

$$x_{[Cl_2]_g} = \frac{m_{[Cl_2]_g}}{m_{[]_g}} = \frac{35{,}45\eta_{Cl}}{35{,}45\eta_{Cl} + 1{,}00\eta_H}.$$

În condiţiile în care $\eta_{Cl} = \eta_H$ se obţin valorile:

$$x_{[Cl_2]_g} = 0{,}500 \quad \text{şi} \quad x_{[Cl_2]_g} = 0{,}972.$$

În procesul de electroliză a saramurii în electrolizorul cu catod de mercur se poate stabili, pe baza reacţiilor electrochimice de electrod (II.2.6), a reacţiei de polimerizare a clorului şi a reacţiei de disociaţie a clorurii de sodiu, reacţia globală:

$$2NaCl = 2Na + Cl_2 \qquad \text{(II.2.24)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru stabilirea ecuațiilor de bilanț ale componenților și fazelor se ia în considerație reacția (II.2.24) și se admite că întreaga cantitate de clor descărcat formează o fază gazoasă pură și că întreaga cantitate de sodiu descărcat se dizolvă în mercur, conform ecuației caracteristice:

$$[Na]_{l_2} + [Hg]_{l_1} \rightarrow [Na + Hg]_{l_2} \qquad (II.2.25)$$

Pe baza ecuației (II.2.24) se poate scrie:

$$\eta_{NaCl} = \frac{n^o_{NaCl} - n_{NaCl}}{n^o_{NaCl}} = \frac{n_{Na}}{n^o_{NaCl}} = \frac{n_{Cl_2}}{1/2 n^o_{NaCl}}. \qquad (II.2.26)$$

Ecuațiile de bilanț ale componenților au formele:

$$n_{NaCl} = n^o_{NaCl} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}, \quad m_{NaCl} = m^o_{NaCl} - m^o_{NaCl}\eta_{NaCl};$$

$$n_{Na} = n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}, \quad m_{Na} = \frac{M_{Na}}{M_{NaCl}} m^o_{NaCl}\eta_{NaCl};$$

$$n_{Cl_2} = \frac{1}{2} n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}, \quad m_{Cl_2} = \frac{M_{Cl_2}}{2M_{NaCl}} m^o_{NaCl}\eta_{NaCl}.$$

Ecuațiile de bilanț ale fazelor capătă formele:

$$n_{[]_{l_1}} = n_{NaCl} + n^o_{H_2O} = n^o_{[]_l} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl},$$

sau:

$$m_{[]_{l_1}} = m_{NaCl} + m^o_{H_2O} = m^o_{[]_{l_1}} - m^o_{NaCl}\eta_{NaCl};$$

$$n_{[]_{l_2}} = n_{Na} + n^o_{Hg} = n^o_{[]_{l_2}} + \frac{1}{2} n^o_{NaCl}\eta_{NaCl},$$

sau:

$$m_{[]_{l_2}} = m_{Na} + m^o_{Hg} = m^o_{[]_{l_2}} + 0{,}39\, m^o_{NaCl}\eta_{NaCl};$$

$$n_{[]_g} = n_{[Cl_2]_g} = n_{Cl_2} = \frac{1}{2} n^o_{NaCl}\eta_{NaCl},$$

sau:

$$m_{[]_g} = 0{,}61\, m^o_{NaCl}\eta_{NaCl}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin înlocuirea gradului de transformare al clorurii de sodiu (η_{NaCl}) cu randamentul de curent al clorului (η_{Cl}) și al sodiului (η_{Na}) se obțin, ca și în cazul precedent, ecuațiile de bilanț:

$$n_{NaCl} = n^o_{NaCl} - \frac{I\tau}{F}\eta_{Cl}, \quad m_{NaCl} = m^o_{NaCl} - 58{,}44\frac{I\tau}{F}\eta_{Cl};$$

$$n_{Na} = \frac{I\tau}{F}\eta_{Na}, \quad m_{Na} = 22{,}99\frac{I\tau}{F}\eta_{Na};$$

$$n_{Cl_2} = \frac{1}{2}\frac{I\tau}{F}\eta_{Cl}, \quad m_{Cl_2} = 35{,}45\frac{I\tau}{F}\eta_{Cl}.$$

În general, se poate înlocui η_{Na} cu η_{Cl}.

$$n_{[]_{l_1}} = n^o_{[]_{l_1}} - \frac{I\tau}{F}\eta_{Cl}, \quad m_{[]_{l_1}} = m^o_{[]_{l_1}} - 58{,}44\frac{I\tau}{F}\eta_{Cl};$$

$$n_{[]_{l_2}} = n^o_{[]_{l_1}} + \frac{I\tau}{F}\eta_{Cl}, \quad m_{[]_{l_2}} = m^o_{[]_{l_2}} + 22{,}99\frac{I\tau}{F}\eta_{Cl};$$

$$n_{[]_g} = \frac{1}{2}\frac{I\tau}{F}\eta_{Cl}, \quad m_{[]_g} = 35{,}45\frac{I\tau}{F}\eta_{Cl};$$

$$m_{[]_l} = m_{[]_{l_1}} + m_{[]_{l_2}} = m^o_{[]_l} - 35{,}45\frac{I\tau}{F}\eta_{Cl};$$

$$m_T = m_{[]_l} + 35{,}45\frac{I\tau}{F}\eta_{Cl} = m^o_T.$$

Compoziția chimică a fazei lichide apoase se exprimă obișnuit prin intermediul relației:

$$\tilde{x}_{NaCl} = \frac{m_{NaCl}}{m_{[]_{l_1}}} = \frac{m^o_{NaCl} - 58{,}44\frac{I\tau}{F}\eta_{Cl}}{m^o_{[]_{l_1}} - 58{,}44\frac{I\tau}{F}\eta_{Cl}}.$$

Compoziția chimică a amalgamului de sodiu prin relația:

$$\tilde{x}_{Na} = \frac{m_{Na}}{m_{[]_{l_2}}} = \frac{22{,}99\frac{I\tau}{F}\eta_{Cl}}{m^o_{[]_{l_2}} + 22{,}99\frac{I\tau}{F}\eta_{Cl}}.$$

În toate ecuațiile de bilanț scrise mai sus s-a neglijat trecerea apei din faza lichidă apoasă în faza sau fazele gazoase rezultate în proces. Pentru a ține seama de un astfel de proces se va lua în considerație și relația:

$$n_{H_2O} = n_{H_2O_{[]_l}} + n_{H_2O_{[]_g}} = n_{[]_l}x_{H_2O_{[]_l}} + n_{[]_g}x_{H_2O_{[]_g}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Mărimea n_{H_2O} fiind cunoscută, calculul bilanțului se va putea efectua dacă, alături de valorile gradului de transformare al clorurii de sodiu sau de valorile randamentelor de curent corespunzătoare se va cunoaște și valoarea $x_{H_2O_{[]_l}}$ sau $x_{H_2O_{[]_g}}$.

2.2.1.3. Posibilitățile desfășurării procesului de electroliză în soluțiile apoase de clorură de sodiu

Bilanțul tensiunii la echilibru se exprimă prin ecuația:

$$e_B^e = e_A^e - e_C^e. \qquad \text{(II.2.27)}$$

Această ecuație arată că potențialul de echilibru la bornele celulei electrolitice (e_B^e) este egal cu diferența dintre potențialul de echilibru al anodului (e_A^e) și cel al catodului (e_C^e). Potențialele de electrod la echilibru și, ca urmare, și potențialul de echilibru la borne depind numai de reacțiile electrochimice de electrod. În figura II.2.8 s-a reprezentat grafic variația

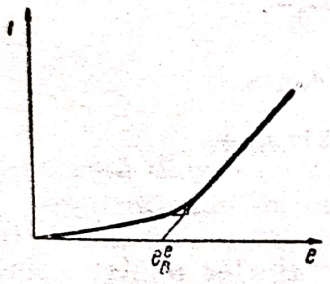


Fig. II.2.8 — Diagrama $i-e$ pentru electrodul *I*.

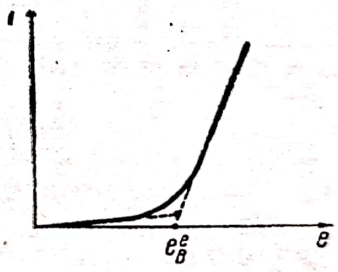


Fig. II.2.9 — Diagrama $i-e$ pentru electrodul *II*.

densității de curent (i) în funcție de potențialul (e) aplicat la bornele unei celule electrolitice în anumite condiții, iar în figura II.2.9 s-a reprezentat aceeași variație, însă în alte condiții. Se constată că potențialul de echilibru la bornele celulei (e_B^e), care se obține prin construcția grafică indicată în figuri este independent de condițiile electrolizei.

În soluția apoasă de clorură de sodiu există ionii: Cl^-, OH^-, Na^+, H^+. De aceea se pot desfășura în această soluție următoarele reacții electrochimice anodice

$$Cl^- \rightleftarrows Cl + e^- \qquad \text{(II.2.28)}$$

$$OH^- \rightleftarrows OH + e- \qquad \text{(II.2.29)}$$

și următoarele reacții electrochimice catodice:

$$H^+ + e^- \rightleftarrows H \qquad \text{(II.2.30)}$$

$$Na^+ + e^- \rightleftarrows Na \qquad \text{(II.2.31)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Potențialul de electrod la echilibru, corespunzător reacțiilor (II.2.28), (II.2.29), (II.2.30) și (II.2.31), este exprimat deci prin ecuațiile cunoscute:

$$e^{e}_{Cl^-/Cl_2} = e^{o}_{Cl^-/Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{a_{Cl_2}}, \tag{II.2.32}$$

$$e^{e}_{OH^-/O_2} = e^{o}_{OH^-/O_2} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{OH^-}}{a_{O_2}}, \tag{II.2.33}$$

$$e^{e}_{Na^+/Na} = e^{o}_{Na^+/Na} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Na^+}}{a_{Na}}, \tag{II.2.34}$$

$$e^{e}_{H^+/H_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_2}}. \tag{II.2.35}$$

Potențialele de electrod (II.2.32), (II.2.33) și (II.2.35) țin seama că în fazele gazoase formate există Cl_2, O_2 și H_2. În condițiile separării fazei noi sub formă pură la $T = 298\,°K$ pe baza valorilor luate din seria potențialelor standard de electrod, ecuațiile de mai sus devin:

$$e^{e}_{Cl^-/Cl_2} = 1{,}36 - 0{,}0589 \lg a_{Cl^-},$$

$$e^{e}_{OH^-/O_2} = 0{,}40 - 0{,}0589 \lg a_{OH^-},$$

$$e^{e}_{Na^+/Na} = -2{,}71 + 0{,}0589 \lg a_{Na^+},$$

$$e^{e}_{H^+/H_2} = 0{,}0589 \lg a_{H^+}.$$

Dacă se calculează activitatea ionilor de sodiu și clor pentru soluția saturată în clorură de sodiu, iar aceea a ionilor de hidrogen și oxidril pentru apă se ajunge final la valorile:

$$e^{e}_{Cl^-/Cl_2} = 1{,}31V; \quad e^{e}_{OH^-/O_2} = 0{,}82V; \quad e^{e}_{Na^+/Na} = -2{,}67V; \quad e^{e}_{H^+/H_2} = -0{,}41V.$$

Există posibilitatea ca ecuația (II.2.27) să se concretizeze în condițiile menționate, în formele:

$$e^{e}_{B(H_2O)} = e^{e}_{OH^-/O_2} - e^{e}_{H^+/H_2} = 1{,}23V, \tag{II.2.36}$$

$$e^{e}_{B(HCl)} = e^{e}_{Cl^-/Cl_2} - e^{e}_{H^+/H_2} = 1{,}72V, \tag{II.2.37}$$

$$e^{e}_{B(NaOH)} = e^{e}_{OH^-/O_2} - e^{e}_{Na^+/Na} = 3{,}49V, \tag{II.2.38}$$

$$e^{e}_{B(NaCl)} = e^{e}_{Cl^-/Cl_2} - e^{e}_{Na^+/Na} = 3{,}98V. \tag{II.2.39}$$

Dintre toate aceste posibilități, în condițiile menționate mai sus, se poate transforma în realitate numai procesul de electroliză a apei, indicat prin ecuația (II.2.36). Așa dar, în condițiile date, nu se poate realiza, din punctul de vedere al echilibrului, nici procesul de electroliză al acidului clor-

hidric și nici al clorurii de sodiu. Schimbarea condițiilor poate fi realizată prin modificarea concentrației clorurii de sodiu în saramura inițială și a temperaturii la care se efectuează electroliza. Cercetarea posibilităților de electroliză, la schimbarea acestor factori în intervale largi, arată că din punctul de vedere al echilibrului se desfășoară tot procesul de electroliză a apei, indicat prin ecuația (II.2.36)

În cazul folosirii mercurului ca electrod, sodiul se dizolvă și formează amalgame de diferite concentrații. Amalgamul de sodiu poate rămîne lichid la concentrațiile și temperaturile indicate în diagrama echilibrului solid-lichid din sistemul Hg—Na, reprezentată în figura II.2.10. Se cons-

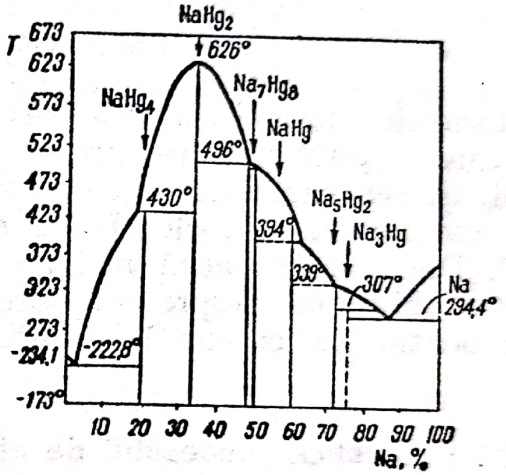


Fig. II.2.10 — Diagrama de echilibru solid-lichid în sistemul Hg—Na.

tată din această diagramă că, pentru a se asigura formarea unui amalgam lichid la temperatura obișnuită nu trebuie să se depășească concentrația de 2—10 % Na. Deoarece creșterea concentrației sodiului din amalgamul lichid duce la creșterea vîscozității și micșorarea difuziei sodiului, se folosește la scara industrială o concentrație optimă, care variază astăzi între 0,1 și 0,2 % Na. Valorile potențialului de echilibru la descărcarea sodiului pe amalgame de diferite concentrații, în limitele care interesează desfășurarea industrială, au fost determinate pe cale experimentală. În tabelul II.2.5, sînt date, după experiențele lui G. Trümpler și D. Schuler din 1940, valorile e $Na^+/NaHg$ la $T = 298°K$ și la soluții saturate în cloură de sodiu.

Tabelul II.2.5

Potențialul de echilibru al sodiului pe amalgam, mV

%Na	0,582	0,244	0,190	0,159	0,111	0,088	0,068	0,049	0,03
$e_{Na^+/NaHg}$	2106	2060	2050	2037	2028	2025	2017	1999	1993
%Na	0,013	0,0086	0,0048	0,0015	0,00070	0,00020			
$e_{Na^+/NaHg}$	1971	1958	1940	1912	1886	1813			

Pentru a obține $e^e_{Na/NaHg}$ pentru $a_{Na^+} = 1$ la 288°K se adaugă la oricare din valorile din tabelul II.2.5, 87 mV. Pentru activitatea a_{Na} s-a stabilit, de către aceiași autori, relația empirică

$$\lg \frac{a_{Na}}{x_{Na}} = -12{,}81441 + 15{,}6130\, x_{Na} + 7{,}55\, x^2_{Na}.$$

în care x_{Na} este fracția molară a sodiului în amalgam. În locul ecuației (II.2.39) se obține la descărcarea sodiului pe amalgamul cu 0,111% Na tot la 298°K și din soluția saturată în clorură de sodiu, relația:

$$e^e_{B(NaCl)NaHg} = e^e_{Cl^-/Cl_2} - e^e_{Na^+/NaHg} = 3{,}33\text{V}.$$

Pe baza celor de mai sus se constată, așa dar, că nu pot fi stabilite condiții care să ducă la o valoare a potențialului de echilibru la borne, care să asigure separarea clorului și hidrogenului, sau sodiului, sau chiar separarea concomitentă a clorului și oxigenului la anod și a hidrogenului la catod. Din această cauză nici nu se poate vorbi, ca în cazul proceselor chimice obișnuite, despre echilibrul procesului de electroliză, sau despre randamentul de curent la echilibru.

2.2.1.4. Cinetica procesului de electroliză

2.2.1.4.1. Condițiile cinetice pentru desfășurarea procesului de electroliză considerat

În electrochimie se arată că una și aceeași reacție electrochimică se poate desfășura pe electrozi de natură diferită; pe unii dintre acești electrozi reacția electrochimică se desfășoară după o legitate cinetică și pe alții după o altă legitate. De asemenea, pe unul și același electrod se pot petrece, de exemplu, două reacții electrochimice diferite și după legități diferite. În figura II.2.11 sînt trasate pe diagrame densitate de curent-potențial anodic, curba *1* corespunzătoare reacției de descărcare a clorului și curba *2* corespunzătoare descărcării oxigenului pe un anod de grafit. Se constată că la creșterea densității de curent se mărește într-o mică măsură potențialul de descărcare al clorului. Descărcarea oxigenului pe grafit are inițial o legitate deosebită; la creșterea densității de curent se mărește inițial mult potențialul de descărcare și numai după ce se atinge o anumită valoare a acestuia, creșterea de potențial devine relativ mică la mărirea densității de curent. La un potențial anodic de 1,60 V

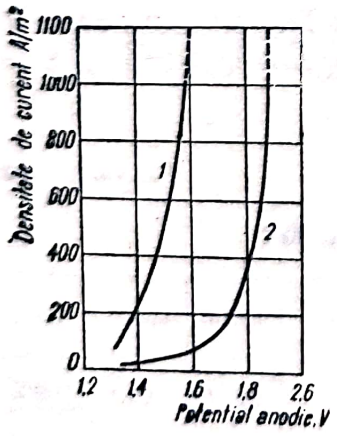


Fig. II.2.11 — Diagrama densitate de curent-potențial, pentru anodul de grafit.

şi aproximativ 1 100 A/m², în conformitate cu datele din figura II.2.11, se descarcă simultan ionii OH^- şi Cl^- ; cantitatea de clor degajată este însă mult mai mare decît aceea a oxigenului datorită diferenţei mari între vitezele cu care au loc cele două procese.

Descărcarea ionului Cl^- şi a ionului OH^-, după o aceeaşi legitate ca pe anodul de grafit, poate avea loc şi pe anozi confecţionaţi din alte materiale. Se spune că pe astfel de anozi are loc descărcarea clorului la supratensiune mică şi descărcarea oxigenului la supratensiune mare. Astfel de anozi permit separarea nu numai a oxigenului, ci şi a clorului şi, în acelaşi timp, realizarea unei valori ridicate a randamentului de curent a clorului. În cazul folosirii catodului de mercur, datorită supratensiunii mari a hidrogenului pe un astfel de electrod, poate avea loc separarea sodiului ca amalgam la randamente de curent mari. *Aşa dar, pe un anod adecvat se pot separa simultan ionii* Cl^- *şi* OH^-, *însă viteza de descărcare a ionilor* Cl^- *este mult mai mare decît aceea a ionilor* OH^- ; *pe un catod de mercur se separă simultan ionii* Na^+ *şi* H^+, *însă viteza de descărcare a ionilor* Na^+ *este mult mai mare decît aceea a ionilor* H^+.

2.2.1.4.2. Cinetica procesului anodic

2.2.1.4.2.1. Tipuri de anode

Pentru fabricarea anozilor pot fi folosite platina, cărbunele, magnezitul, grafitul artificial şi titanul platinat. În afara unei supratensiuni mari la descărcarea ionilor OH^- şi mici la descărcarea Cl^-, un anod trebuie să aibă o conductibilitate electrică bună, să fie rezistent la coroziune, să aibă o rezistenţă mecanică suficientă, să fie uşor prelucrabil şi să aibă un preţ de cost convenabil.

Platina nu se foloseşte pentru confecţionarea anozilor din cauza costului ridicat. Electrozii de cărbune au conductibilitate electrică mică, oferă însă condiţii favorabile pentru reacţia dintre carbon şi oxigenul degajat cu formarea de bioxid de carbon, din care cauză se distrug relativ uşor şi au o rezistenţă mecanică mică. Electrozii de magnetit se obţineau din Fe_3O_4 prin topire. Aceşti electrozi au o conductibilitate electrică mică, o supratensiune mare pentru clor şi materialul fiind casant se prelucrează greu. Electrozii de cărbune şi magnetit nu se mai folosesc din cauza dezavantajelor menţionate.

Grafitul artificial a fost şi este un material potrivit pentru fabricarea anozilor ; are supratensiune mare pentru oxigen şi mică pentru clor, conductibilitate electrică şi rezistenţă la coroziune satisfăcătoare, o rezistenţă mecanică acceptabilă şi o capacitate bună de prelucrare. Anodul de grafit artificial are o structură cristalină, cu cristale relativ mari şi, în acelaşi timp, cu un număr mare de pori foarte fini care trec prin întreaga masă.

Rezistenţa chimică, respectiv stabilitatea, constituie un criteriu principal de apreciere a calităţii anozilor de grafit. Micşorarea stabilităţii se dato-

Scanned with OKEN Scanner

reşte în principal reacţiei dintre carbonul din grafit şi oxigenul rezultat prin descărcarea ionului OH^-.

$$C + O_2 \rightleftarrows CO_2 \qquad \text{(II.2.40)}$$

Această reacţie are loc în stratul de adsorbţie şi se desfăşoară paralel cu reacţie de trecere la molecule (II.2.41) şi cu procesul de formare

$$O + O \rightarrow O_2 \qquad \text{(II.2.41)}$$

şi creştere a bulelor fazei gazoase, care poate fi reprezentată prin simbolul $[Cl_2 + O_2 + CO_2 + H_2O]_g$. Condiţiile care duc la mărirea cantităţii de oxigen descărcat şi la creşterea vitezei reacţiei (II.2.40) vor determina şi intensificarea distrugerii anodului. Reacţia chimică menţionată este însoţită şi de un proces mecanic de distrugere a anodului, deoarece prin consumul parţial al carbonului în reacţia (II.2.40) slăbeşte legătura dintre diferitele porţiuni ale anodului şi, ca urmare, se desprind şi cad în soluţie bucăţele de grafit.

Existenţa porilor face ca suprafaţa anodului să nu mai fie egal accesibilă curentului ionilor Cl^- şi OH^-; potenţialul de electrod scade mult cu lungimea porului. Deoarece potenţialul scade repede, pe măsura îndepărtării de suprafaţă, poate să atingă o valoare egală şi apoi valori mai mici decît potenţialul corespunzător echilibrului reacţiei de descărcare a clorului. La potenţialele mai mici decît cele corespunzătoare echilibrului menţionat se descarcă firește numai ionul OH^-. Aşa dar, în pori se descarcă o cantitate mai mare de oxigen şi ca urmare, anozii cu pori se distrug mai repede. Cantitatea de oxigen descărcată pe un anod confecţionat dintr-un acelaşi sort de grafit şi în aceleaşi condiţii de desfăşurare a electrolizei, depinde în mare măsură de impregnare, adică de îmbibarea grafitului cu diferite substanţe care astupă porii. Din această cauză, în procesele industriale de electroliză a clorurii de sodiu se folosesc astăzi numai anozi impregnaţi în astfel de condiţii, încît să se mărească în mică măsură rezistenţa electrică specifică a anodului.

În ultima vreme se răspîndeşte folosirea anozilor confecţionaţi din titan; în special anodul pe bază de titan acoperit galvanic cu un strat subţire 2—5μ de platină. Aceşti electrozi au avantaje mai mari decît cei din grafit, în special, datorită faptului că nu reacţionează cu oxigenul şi nu prezintă fenomenele de distrugere întîlnite la grafit.

2.2.1.4.2.2. Viteza procesului de descărcare a clorului

Pe anodul de grafit sau de titan platinat au loc simultan două procese electrochimice: procesul de descărcare a ionilor Cl^- şi cel de descărcare a ionilor OH^-. La un anumit randament de curent al clorului, ultimul proces poate fi neglijat în calculul productivităţii reactorului, deoarece viteza descărcării oxigenului este foarte redusă.

Scanned with OKEN Scanner

Structura de bază a procesului de descărcare a ionului Cl^- a fost reprezentată în figura II.2.5. Tratarea cinetică a procesului poate fi simplificată dacă procesele elementare care-l constituie se grupează în procesul de transfer și procesele de transformare pe suprafață. După cum se vede din figura II.2.5, acestea cuprind procesul de adsorbție, reacția electrochimică, reacția chimică și procesul de formare a germenilor fazei noi. În vederea stabilirii modelelor macrocinetice prin care poate fi descris procesul industrial, procesele de transformare pe suprafață se iau în considerare global, modelul macrocinetic procese de transformare exprimîndu-se formal prin intermediul ecuației cinetice a reacției electrochimice.

În condițiile hidrodinamice specifice celulelor de electroliză industriale, este posibil să se asigure o viteză mare de transfer a ionilor Cl^- către suprafața anodului și din această cauză cea mai mare importanță pentru descrierea procesului o prezintă modelul macrocinetic procese de transformare.

Considerînd că ecuația cinetică a reacției electrochimice are forma ecuației cinetice a unei reacții de ordinul *1*, modelul macrocinetic transformare poate fi exprimat prin ecuația:

$$i = KC_{Cl^-}. \qquad \text{(II.2.42)}$$

Coeficientul de proporționalitate K este legat de energia de activare W prin relația:

$$K = K_0 e^{-W/RT} \qquad \text{(II.2.43)}$$

Mărimea W este legată de potențialul de electrod (e) prin relația cunoscută:

$$W = W_0 + \alpha F(e - \psi)$$

În cazul cînd diferența de potențial în stratul difuz (ψ) poate fi neglijată relația se simplifică

$$W = W_0 + \alpha Fe.$$

Admițînd o astfel de simplificare, ecuația (II.2.42) poate fi scrisă sub forma:

$$i = K_0 e^{-(W_0 + \alpha Fe)/RT} \cdot C_{Cl^-} = K_1 \cdot e^{-\alpha Fe/RT} \cdot C_{Cl^-}. \qquad \text{(II.2.44)}$$

Prin logaritmare se obține:

$$e = \frac{RT}{\alpha F} \ln K_1 + \frac{RT}{\alpha F} \ln C_{Cl^-} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \qquad \text{(II.2.45)}$$

La $T = ct.$ ecuația (II.2.45) poate fi scrisă sub forma:

$$e = a + b \lg C_{Cl^-} - c \lg i. \qquad \text{(II.2.46)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se poate presupune că, într-un anumit interval de valori ale densității de curent, mărimile a, b și c rămîn constante. Într-un astfel de caz, pentru un potențial anodic e_A dat, densitatea de curent depinde numai de concentrația clorurii de sodiu din soluție și anume, viteza de descărcare a clorului va fi cu atît mai mare cu cît este mai ridicată concentrația soluției în clorura de sodiu. Mărimea K_1 depinde de natura anodului și probabil, pentru același anod, de natura celui mai lent proces de transformare.

Relația dintre potențialul anodic și densitatea de curent este dată obișnuit în literatură sub forma tabelelor și diagramelor, obținute prin experimentare directă într-un electrolizor cu catod solid sau în altul cu catod de mercur. Ecuația cinetică sub forma (II.2.44) sau (II.2.46) stabilite prin analogie cu descărcarea ionului H^+, n-a fost cercetată pe cale experimentală. În tabelul II.2.6, este arătată dependența dintre potențialul

Tabelul II.2.6.

Dependența dintre potențialul anodic și densitatea de curent, la diferite temperaturi, V.

Densitatea de curent A/m²	Platină platinată		Grafit	
	323°K	348°K	323°K	348°K
600	1,36	1,36	1,36	1,44
700	1,37	1,37	1,52	1,45
800	1,38	—	1,53	1,46
900	1,38	—	1,54	1,47
1000	1,39	—	1,55	1,48

anodic și densitatea de curent la variația naturii electrodului și a temperaturii, iar în tabelul II.2.7, la variația sorturilor de grafit. În diagrama

Tabelul II.2-7.

Dependența dintre potențialul anodic și densitatea de curent, la diferite sorturi de grafit

Densitatea de curent A/m²	materiale cu grafit		
	Firma Acheson	Firma Siemens	Firma Konradt
600	1,43	1,63	1,59
700	1,44	1,64	1,60
800	1,46	1,65	1,61
900	1,48	1,66	1,61
1000	1,50	1,67	1,62

Scanned with OKEN Scanner

densitate de curent-potențial anodic reprezentată în figura II.2.12, sînt indicate curbele corespunzătoare anodului de titan platinat pentru $pH = 1$ (curba *1*), $pH \leqslant 3$ (curba *2*) trasate în eletrolizoare experimentale la 353° K. Se constată că potențialul anodic pe titan platinat este apropiat de cel al grafitului.

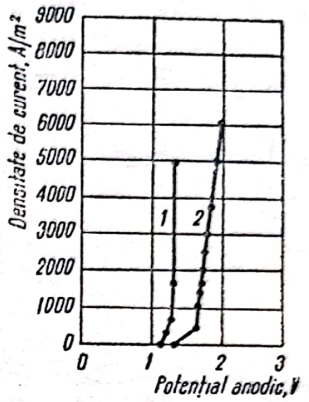


Fig. II.2.12 — Diagrama densitate de curent-potențialul anodului de titan platinat.

2.2.1.4.2.3. **Randamentul de curent al clorului**

Randamentul de curent al clorului este o noțiune numai de natură cinetică. În conformitate cu ecuația (II.2.20) se poate scrie:

$$\eta_{Cl^-} = \frac{n_{Cl^-}}{n_{Cl^-} + n_{OH^-}} = \frac{Q_{Cl^-}}{Q_{Cl^-} + Q_{OH^-}} \qquad \text{(II.2.47)}$$

Q_{Cl^-}, Q_{OH^-} reprezintă cantitatea de curent transportată de electrolitul căruia îi corespunde anionul Cl^- (NaCl) și respectiv de electrolitul căruia îi corespunde anionul OH^- (NaOH). Ecuația (II.2.47), poate fi scrisă sub forma:

$$\eta_{Cl^-} = \frac{Q_{Cl^-} + Q_{OH^-} - Q_{OH^-}}{Q_{Cl^-} + Q_{OH^-}} = 1 - \frac{Q_{OH^-}}{Q_{Cl^-} + Q_{OH^-}} = 1 - \frac{Q_{OH^-}}{Q_T}. \qquad \text{(II.2.48)}$$

Deoarece numărul de transport al ionului OH^- (N_{OH^-}) este definit prin realția cunoscută:

$$N_{OH^-} = \frac{Q_{OH^-}}{x_{OH^-} - Q_T},$$

în care x_{OH^-} sau x_{NaOH} este fracția de curent transportată de către electrolitul NaOH, ecuația (II.2.48) poate fi adusă la forma:

$$\eta_{Cl^-} = 1 - x_{NaOH} N_{OH^-}.$$

Deoarece

$$\frac{x_{NaOH}}{x_{NaCl}} = \frac{\lambda_{NaOH}}{\lambda_{NaCl}} = \frac{x_{NaOH}}{1 - x_{NaOH}},$$

rezultă:

$$\eta_{Cl^-} = 1 - \frac{N_{OH^-}}{1 + \frac{\lambda_{NaCl}}{\lambda_{NaOH}}}. \qquad \text{(II.2.49)}$$

Deoarece conductivitatea (λ) este egală cu produsul între conductivitatea echivalentă (Λ) și concentrația (c), iar gradul de disociere este egal cu

raportul dintre conductivitatea echivalentă și conductivitatea echivalentă limită a electrolitului (Λ_∞^A) rezultă:

$$\lambda_{NaOH} = \Lambda^{NaOH} \cdot C_{NaOH} = \Lambda_\infty^{NaOH} \cdot \alpha_{NaOH} \cdot C_{NaOH},$$

$$\lambda_{NaCl} = \Lambda^{NaCl} \cdot C_{NaCl} = \Lambda_\infty^{NaCl} \cdot \alpha_{NaCl} \cdot C_{NaCl},$$

Pe baza acestor realații, ecuația (II.2.49) devine:

$$\eta_{Cl^-} = 1 - \frac{N_{OH^-}}{1 + \dfrac{\Lambda_\infty^{NaCl} \cdot C_{NaCl}}{\Lambda_\infty^{NaOH} \cdot C_{NaOH}}} = 1 - \frac{N_{OH^-}}{1 + a\dfrac{C_{NaCl}}{C_{NaOH}}},$$

sau:

$$\eta_{Cl^-} = \frac{1 + \dfrac{1 - N_{OH^-}}{a \cdot C_{NaCl}} C_{NaOH}}{1 + \dfrac{1}{a \cdot C_{NaCl}} \cdot C_{NaOH}}. \qquad \text{(II.2.50)}$$

Luînd în considerație relația empirică:

$$C_{NaCl} = C_{NaCl} - B \cdot C_{NaOH},$$

ecuația (II.2.50) poate fi adusă la forma:

$$\eta_{Cl^-} = \frac{1 + \dfrac{1 - aB - N_{OH^-}}{a \cdot C_{NaCl}^o} \cdot C_{NaOH}}{1 + \dfrac{1 - aB}{aC_{NaCl}^o} \cdot C_{NaCl}}. \qquad \text{(II.2.51)}$$

Această ecuație poate fi folosită la determinarea randamentului de curent al clorului într-un electrolizor cu catod solid discontinuu, sau într-un electrolizor cu catod de mercur continuu.

În cazul electrolizorului cu catod solid continuu randamentul de curent trebuie exprimat în funcție de debitul de saramură și de viteza migrației ionului OH^-. Pentru a introduce aceste mărimi, ecuația (II.2.48) se scrie sub forma:

$$\eta_{Cl^-} = 1 - \frac{i_{OH^-}}{i_T}.$$

Mărimea i_{OH^-} poate fi definită prin relația:

$$i_{OH} = (V_\tau - V_{OH^-}) \cdot C_{NaOH} \cdot \alpha.$$

De asemenea,

$$i_T = V_\tau C^T_{NaOH}.$$

De aici:

$$\eta_{Cl^-} = 1 - \frac{(V_\tau - V_{OH^-})C_{NaOH} \cdot \alpha}{V_\tau C^T_{NaOH}} = 1 - \frac{V_\tau - V_{OH^-}}{V_\tau}\eta_{Cl} \cdot \alpha,$$

sau:

$$\eta_{Cl^-} = \frac{1}{1 - \left(\frac{V_{OH^-}}{V_\tau} - 1\right)\alpha}. \qquad \text{(II.2.52)}$$

V_{OH^-} este viteza de migrație a ionului OH^- și V_τ este debitul de alimentare cu saramură. Se poate admite că $\alpha = 1$. Ecuația (II.2.52) arată că $\eta_{Cl^-} = 1$, în cazul cînd $V_{OH^-} = V_\tau$; dacă $V_{OH^-} > V_\tau$, randamentul de curent al clorului scade sub valoarea 1.

2.2.1.4.3. Cinetica procesului catodic

2.2.1.4.3.1. Procesul degajării hidrogenului

Unul din aspectele principale ale procesului catodic este viteza procesului de degajare a hidrogenului. Pentru stabilirea vitezei procesului de descărcare a hidrogenului, a cărui structură este reprezentată în figura II.2.6, se ia în considerație, ca și în cazul precedent, numai desfășurarea după modelul macrocinetic procese de transformare. De această dată ecuația modelului macrocinetic menționat poate fi exprimată astfel:

$$i_c = KC_{H^+}. \qquad \text{(II.2.53.)}$$

Deoarece:

$$K = K_o e^{-W/RT},$$

și

$$W = W_o + \alpha F(e - \psi).$$

ecuația (II.2.53) devine:

$$i_c = K_o e^{-W_o/RT} \cdot e^{-\alpha F(e-\psi)/RT} \cdot C_{H^+} = K_1 e^{-\alpha F(e-\psi)/RT} \cdot C_{H^+}.$$

Prin logaritmare se ajunge la ecuația cunoscută:

$$e = A + \frac{RT}{\alpha F}\ln C_{H^+} - \frac{RT}{\alpha F}\ln i_c + \psi. \qquad \text{(II.2.54)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece supratensiunea hidrogenului ψ_H este definită prin relaţia:

$$\psi_H = e^e - e$$

ecuaţia (II.2.54) poate fi scrisă sub forma:

$$\psi_H = A - \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot \frac{RT}{F} \ln C_{H^+} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i_c + \psi.$$

În soluţii alcaline ecuaţia cinetică se modifică. De această dată, reacţia de descărcare a hidrogenului se scrie sub forma:

$$H_2O + e^- \rightarrow OH^- + H.$$

Ecuaţia cinetică are forma generală:

$$i_c = K \cdot C_{H_2O}. \qquad \text{(II.2.55)}$$

Ca şi în cazul precedent se va obţine:

$$i_c = K_{(1)} e^{-\alpha F(e-\psi)/RT} \cdot C_{H_2O},$$

şi respectiv:

$$e = \psi + B - \frac{RT}{\alpha F} \ln i_c. \qquad \text{(II.2.56)}$$

În soluţii alcaline, potenţialul de echilibru al electrodului de hidrogen se exprimă obişnuit în funcţie de concentraţia în ioni de hidroxil:

$$e^e_{H^+/H_2} = e^0 - \frac{RT}{F} \ln C_{OH^-}.$$

De aici:

$$\psi_H = B - \psi - \frac{RT}{F} \ln C_{OH^-} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i_c. \qquad \text{(II.2.57)}$$

Relaţia dintre potenţialul catodic sau supratensiunea hidrogenului şi densitatea catodică este dată în literatură sub forma ecuaţiilor de tip (I.2.56) sau (II.2.57) în care B este înlocuit cu valoarea numerică corespunzătoare electrodului considerat şi eventual condiţiilor de lucru. De asemenea se dau tabele şi diagrame. Aşa de exemplu, supratensiunea hidrogenului pe mercur în soluţii alcaline pure, la 298°K, se determină pe baza relaţiei:

$$\psi_H = 1{,}507 - 0{,}105 \lg C_{OH^-} + 0{,}118 \lg i.$$

În tabelul II.2.8, sînt indicate valorile supratensiunii hidrogenului într-o soluţie cu 15% NaOH la 353°K pe electrozi confecţionaţi din materiale diferite în mV. Tipurile de catozi solizi prezintă de asemenea importanţă.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II.2.8

Supratensiunea hidrogenului pe diferite materile, mV

Materialul catodic	Densitate de curent A/m²		
	500	1 000	2 000
Nichel	390	430	470
Fier nichelat	240	260	300
Oțel cu 5% Ni	150	180	230
Fier acoperit cu sulfură de nichel	60	80	100
Platină platinată	30	45	55

Materialul pentru construcția catozilor trebuie să permită degajarea hidrogenului la un potențial cît mai mic, să aibă o stabilitate chimică cît mai mare, o conductibilitate electrică cît mai bună, trebuie apoi să fie ieftin și să se prelucreze ușor. Oțelul obișnuit îndeplinește aceste cerințe și de aceea catozii se confecționează din acest material. Au fost efectuate numeroase cercetări pentru a se ajunge la potențiale mai mici de degajare a hidrogenului, prin folosirea acoperirilor galvanice sau folosirea de materiale noi. Rezultatele obținute nu s-au generalizat și cercetările continuă.

Catozii se confecționează din tablă de oțel sau site cu fire din același metal. Forma și tipul catozilor depind de forma și tipul diafragmelor. În cazul diafragmelor filtrante de asbest se foloseau în special catozi din tablă de oțel perforată. Diafragmele filtrante precipitate au permis folosirea catozilor, cu forme constructive noi, care au permis ajungerea la suprafețe mari de lucru. Pe această bază s-au construit electrolizoare care au ajuns la sarcini relativ mari, pe unitatea de suprafață ocupată.

2.2.1.4.3.2. Procesul de descărcare a sodiului pe amalgam

În conformitate cu structura de bază a procesului de descărcare a sodiului pe amalgam reprezentată schematic în figura II.2.7, procesele de transformare care-l compun sînt adsorbția, reacția electrochimică și dizolvarea, iar cele de transfer se concretizează ca transfer al ionilor Na^+ prin faza lichidă apoasă și transferul Na prin faza lichidă amalgam.

Se ia în considerație desfășurarea cea mai probabilă a procesului și anume după modelul macrocinetic-procese de transformare și după modelul macrocinetic-transfer Na prin amalgam.

Modelul macrocinetic procese de transformare poate fi exprimat, ca și în cazurile precedente, printr-o ecuație cinetică de forma:

$$i = K \cdot C_{Na^+}. \qquad \text{(II.2.58.)}$$

Această ecuație capătă final forma:

$$e = A + \psi + \frac{RT}{\alpha F} \ln C_{Na^+} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i_C. \qquad \text{(II.2.59)}$$

Modelul macrocinetic proces de transfer prin amalgam poate fi exprimat prin ecuația cinetică:

$$i = K_T \left(C^s_{Na} - C^v_{Na}\right). \qquad \text{(II.2.60)}$$

Potențialul electrodului de amalgam poate fi exprimat, în condițiile vitezelor mari de transfer ale ionului Na^+ prin faza lichidă apoasă, prin relația:

$$e_{Na^+/NaHg} = e^o_{Na^+/NaHg} + \frac{RT}{F} \lg \frac{C^v_{Na^+}}{C^s_{Na}}.$$

Același potențial la echilibru este dat prin relația:

$$e^e_{Na^+/NaHg} = e^o_{Na/NaHg} + \frac{RT}{F} \ln \frac{C^v_{Na^+}}{C^v_{Na}}.$$

De aici:

$$e_{Na^+/NaHg} - e^e_{Na^+/NaHg} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C^v_{Na}}{C^s_{Na}} = \Delta e,$$

și respectiv:

$$C^S_{Na} = C^v_{Na} e^{-\frac{F\Delta e}{RT}}.$$

Introducînd mărimea C^s_{Na} în ecuația (II.2.60) se obține:

$$i = K_T\, C^v_{Na}\left(e^{-F\Delta e/RT} - 1\right),$$

sau:

$$e_{Na^+/NaHg} - e^e_{Na^+/NaHg} = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{1 + \frac{i}{K_T C^v_{Na}}}. \qquad \text{(II.2.61.)}$$

Valorile potențialului de descărcare a sodiului pe amalgam sînt prezentate în literatură ca funcție, în afară de temperatură și de compoziția fazei lichide apoase, și de compoziția fazei lichide amalgam. Astfel, în tabelul II.2.9, sînt prezentate valorile potențialului de degajare al sodiului, funcție de densitatea de curent, temperatură și concentrația sodiului din amalgam, obținute experimental de către L. Șeludiacov.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II.2.9

Densitatea de curent (A/m²). Temperatura °K, % Na în amalgam	1200			2000			3000		
	303	323	338	303	323	338	303	323	338
0,05	1,80	1,78	1,77	1,80	1,78	1,77	1,81	1,78	1,78
0,10	1,81	1,79	1,78	1,81	1,79	1,79	1,82	1,80	1,79
0,15	1,82	1,80	1,80	1,82	1,81	1,80	1,83	1,81	1,81
0,20	1,83	1,82	1,81	1,83	1,82	1,81	1,84	1,82	1,82
0,25	1,84	1,83	1,82	1,84	1,83	1,82	1,85	1,83	1,83
0,30	1,85	1,84	1,83	1,85	1,84	1,84	1,85	1,85	1,85
0,33	1,85	1,85	1,84	1,85	1,85	1,84	1,85	1,86	1,85

Cu creșterea densității de curent se mărește posibilitatea manifestării influenței transferului sodiului prin amalgam. Pentru a micșora această influență este necesar să se mărească turbulența stratului de mercur în curgere. În acest scop se caută să se micșoreze la maximum grosimea mercurului, să i se mărească viteza de circulație, etc.

2.2.2. Procesul de descompunere al amalgamului de sodiu

2.2.2.1. Structura procesului

Amalgamul de sodiu obținut în electrolizorul cu catod de mercur trebuie descompus, în scopul recuperării mercurului și obținerii hidrogenului și soluției apoase de hidroxid de sodiu. Procesul de descompunere al amalgamului de sodiu se realizează la scară industrială, sub forma pilei scurtcircuitate amalgam grafit. Ecuația caracteristică a acestui proces are forma:

$$[Hg + Na]_l + [H_2O]_l + [Grafit]_s \rightarrow [Hg]_l + [NaOH + H_2O]_l + [Grafit]_s$$

Reacțiile electrochimice corespunzătoare se exprimă prin ecuațiile:

$$Na \rightleftarrows Na^+ + e^- \qquad (II.2.62)$$

$$e^- + H^+ \rightleftarrows H \qquad (II.2.63)$$

Structura procesului poate fi reprezentată prin schema din figura II.2.13. Prin contactul dintre cele două faze lichide și grafitul solid au loc procesele de transfer, al sodiului prin amalgam și al ionului de hidrogen prin faza lichidă apoasă către suprafața de contact și adsorbția pe această

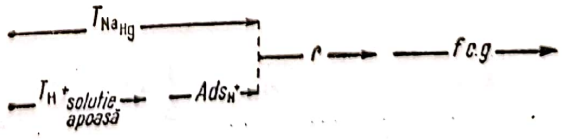


Fig. II.2.13 — Structura de bază a procesului descompunerii amalgamului de sodiu.

suprafaţă. După aceasta, urmează reacţiile electrochimice (II.2.62) şi (II.2.63) cu formare de hidroxid de sodiu, care se transferă în sens invers ionului H^+ şi de hidrogen, care trece la H_2, la formarea germenilor fazei gazoase noi şi respectiv la creşterea bulelor de gaz.

Efectul termic al procesului este neglijabil şi, ca urmare, temperatura din reactor depinde de aceea a fazelor reactant.

Contactul dintre cele trei faze se realizează sub forma stratului fix de grafit, prin care trec cele două faze lichide. Grafitul poate fi folosit în reactoare orizontale sub forma grătarelor sau granulelor, iar în reactoarele verticale sub forma granulelor sau a formelor similare specifice obişnuit turnurilor cu umplutură.

2.2.2.2. Stoichiometria procesului

Pentru stabilirea ecuaţiilor de bilanţ se consideră o singură ecuaţie stoichiometrică independentă şi anume:

$$Na + H_2O \rightarrow NaOH + \frac{1}{2} H_2.$$

Gradul de transformare al sodiului la un moment oarecare se defineşte prin relaţiile:

$$\eta_{Na} = \frac{n^o_{Na} - n_{Na}}{n^o_{Na}} = \frac{n^o_{H_2O} - n_{H_2O}}{n^o_{Na}} = \frac{n_{NaOH}}{n^o_{Na}} = \frac{n_{H_2}}{1/2\, n^o_{Na}}. \qquad \text{(II.2.64)}$$

Reacţia fiind ireversibilă, gradul de transformare teoretic este egal cu unitatea. Ecuaţiile de bilanţ se alcătuiesc, ţinînd seama că faza $[H_2O]_l$ este apă pură şi că faza $[Hg + Na]_l$ este caracterizată prin fracţia de masă, x^o_{Na}. Se obţin relaţiile:

$$n_{Na} = n^o_{Na} - n^o_{Na}\eta_{Na} = \frac{1}{M_{Na}} m^o_{[HgNa]_l} \cdot x^o_{Na} \cdot (1 - \eta_{Na});$$

$$n_{H_2O} = n^o_{H_2O} - n^o_{Na}\eta_{Na} = \frac{1}{M_{H_2O}} m^o_{[H_2O]l} - \frac{1}{M_{Na}} m^o_{[HgNa]_l} \cdot x^o_{Na} \cdot \eta_{Na};$$

$$n_{NaOH} = n^o_{Na}\eta_{Na} = \frac{1}{M_{Na}} m^o_{[HgNa]_l} x^o_{Na}\eta_{Na};$$

$$n_{H_2} = \frac{1}{2} n^o_{Na}\eta_{Na} = \frac{1}{2M_{Na}} m^o_{[HgNa]_l} x^o_{Na}\eta_{Na};$$

Ecuațiile de bilanț corespunzătoare fazelor au forma:

$$m_{[NaOH+H_2O]_l} = m_{NaOH} + m_{H_2O} = m^o_{[H_2O]_l} + \frac{M_{NaOH} - M_{H_2O}}{M_{Na}} m^o_{[HgNa]_l} \tilde{x}^o_{Na} \eta_{Na}; \quad (II.2.65)$$

$$m_{[HgNa]_l} = m_{Hg} + m_{Na} = m^o_{[HgNa]_l}(1 - \tilde{x}^o_{Na}\eta_{Na}); \quad (II.2.66)$$

$$m_{[]_g} = m_{H_2} + m_{H_2O[]_g} + m_{A^-} = m_{H_2O[]_g} + m_{A^-} + \frac{M_{H_2}}{2M_{Na}} m^o_{[HgNa]_l} \tilde{x}^o_{Na} \eta^o_{Na}. \quad (II.2.67)$$

2.2.2.3. Cinetica procesului

Cercetările experimentale efectuate pentru cercetarea vitezei procesului de descompunere a amalgamului de sodiu, arată că în condițiile specifice desfășurării la scară industrială, procesul se desfășoară în esență, după modelul macrocinetic reacția electrochimică de descărcare. Ecuația acestui model este de forma:

$$i = K_o e^{-W_o/RT} \cdot e^{-\alpha F(e_{HgNa} - \psi)/RT} \cdot C_{H_2O}. \quad (II.2.68)$$

De aici, ținînd seama că:

$$\psi = \psi_o + \frac{RT}{F} \ln C_{Na^+} \quad \text{și} \quad \alpha = 0{,}5,$$

se obține:

$$e_{HgNa} = \frac{RT}{\alpha F} \ln\left[e^{-W_o/RT} \cdot K_o C_{H_2O}\right] + \frac{RT}{F} \ln C_{Na^+} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i,$$

sau:

$$e_{HgNa} = A_{alcalin} + \frac{RT}{F} \ln C_{Na^+} - \frac{2RT}{F} \ln i. \quad (II.2.69)$$

Potențialul de descompunere a amalgamului poate fi considerat ca fiind practic egal cu potențialul de echilibru al electrodului de amalgam:

$$e_{HgNa} = e^e_{HgNa}. \quad (II.2.70)$$

Deoarece:

$$e^e_{HgNa} = e^o_{HgNa} + \frac{RT}{F} \ln C_{Na^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{f_{Na^+}}{f_{Na} C_{Na}}.$$

Din ecuația (II.2.69) și (II.2.70) rezultă:

$$i = \left(\frac{f_{Na}}{f_{Na^+}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot C_{Na}^{\frac{1}{2}} \cdot e^{\frac{F}{2RT}(A_{alcalin} - e^o_{HgNa})}. \quad (II.2.71)$$

Deoarece :

$$i = \frac{F \cdot V_{amalg}}{S} \cdot \frac{dC_{Na}}{d\tau},$$

ecuaţia (II.2.71) devine :

$$\frac{dC_{Na}}{Sd\tau} = \frac{K}{V_{amalg}} \left(\frac{f_{Na}}{f_{Na^+}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot C_{Na}^{\frac{1}{2}}.$$

Prin integrare, presupunînd că suprafaţa de contact mercur soluţia apoasă, cît şi volumul amalgamului, rămîn neschimbate se obţine relaţia :

$$K_1\tau = 2\, V_{amalg} \cdot f_{Na}^{\frac{1}{2}} + \Big/ f_{Na}^{\frac{1}{2}} \left(\sqrt{C_{Na}^{i}} - \sqrt{C_{Na}} \right). \qquad \text{(II. 2.72.)}$$

Această ecuaţie este valabilă şi pentru pila scurtcircuitată.

2.2.3. Electroliza soluţiei apoase de clorură de sodiu

2.2.3.1. Tipuri de celule electrolitice

În celula electrolitică, specifică electrolizei soluţiilor apoase de clorură de sodiu cu catod solid, are loc procesul anodic sub forma descărcării simultane a ionilor Cl^- şi OH^-, şi procesul catodic, sub forma descărcării ionilor H^+. Se poate admite, randamentul de curent fiind o noţiune legată numai de viteză, că valoarea acestuia, la electroliza unei soluţii continuu saturată în clorură de sodiu şi la o aceeaşi temperatură, este mai mică decît 1 şi că depinde de natura anodului. La creşterea concentraţiei hidroxidului de sodiu, randamentul de curent scade conform relaţiilor deja indicate.

Principalul proces secundar care poate duce la micşorarea randamentului de curent este procesul de dizolvare a clorului în anolit, urmat de reacţia de hidroliză :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HOCl + HCl$$

Acidul clorhidric este complet şi acidul hipocloros numai parţial disociat, cu formarea ionului nou ClO^-. Constanta echilibrului reacţiei de hidroliză (K_c) şi constanta reacţiei de disociere a acidului hipocloros K'_c au la 298°K valorile :

$$K_c = C_{HOCl} \cdot C_{H^+} C_{Cl^-} / C_{Cl_2} = 3{,}9\ 10^{-4}; \quad K'_c = C_{H^+} \cdot C_{ClO^-} / C_{HOCl} = 3{,}7 \cdot 10^{-8}.$$

Pe baza acestor valori se deduce că mărimea C_{ClO^-} nu poate influenţa vizibil procesul anodic. Difuzia hidroxidului de sodiu din spaţiul catodic în cel anodic determină însă formarea hipocloritului de sodiu, creşterea mărimii

C_{ClO^-} și atingerea chiar a potențialului de echilibru corespunzător. Prin aceasta, conform reacției electrochimice:

$$6\,ClO^- + 6\,OH^- = 2\,ClO_3^- + 4\,Cl^- + 3/2O_2 + 3\,H_2O + 6\,e^-$$

și reacției chimice:

$$4\,HOCl + 2\,ClO^- = 2\,ClO_3^- + 4\,Cl^- + 4\,H^+$$

se formează și cloratul de sodiu.

Prezența în saramura inițială ca impurități a ionilor OH^-, ClO^-, ClO_3^-, SO_4^{2-}, HSO_4^-, etc., contribuie de asemenea la micșorarea randamentului de curent prin descărcarea pe anod cu formare de oxigen. La catod poate avea loc, ca proces secundar, reducerea anionilor ClO^- și ClO_3^- la Cl^- și OH^-.

În celulele industriale contemporane se iau simultan două măsuri importante pentru obținerea soluției finale cu concentrație cît mai mare în hidroxid și cu un randament de curent cît mai ridicat. Prima măsură constă în separarea spațiului de electroliză în spațiul anodic și catodic prin introducerea diafragmei poroase. Aceasta asigură o separare completă a fazelor gazoase rezultate, evitarea amestecării mecanice a anolitului și catolitului cît și frînarea difuziei hidroxidului de sodiu. Cea de a doua măsură este circulația saramurii de la anod către și prin catod, pentru realizarea procesului continuu și pentru împiedecarea migrației ionilor OH^-.

Bilanțul tensiunii în celula electrolitică poate fi exprimat prin ecuația:

$$e_B = e_a - e_c + e_L + e_{df} + e_C + e_A + e_{cont}. \qquad \text{(II.2.73)}$$

Căderea de tensiune prin electrolit e_L, care are o pondere însemnată în valoarea tensiunii reale la borne e_B, se calculează obișnuit prin intermediul relației:

$$e_L = \frac{Kl}{\lambda}\bar{i} = K\rho l\bar{i} \qquad \text{(II.2.74)}$$

Mărimea K este coeficientul creșterii rezistenței specifice a electrolitului datorită prezenței bulelor de gaz și se determină experimental pe un model fizic; rezistența specifică ρ sau conductibilitatea specifică a electrolitului λ, sînt mărimi ale căror valori sînt date în îndrumătoare; $\bar{i}$ este densitatea de curent medie; l este distanța dintre electrozii plasați paralel. În cazul cînd electrozii sînt plasați nu paralel, ci concentric, ecuația de calcul are forma:

$$e_L = \frac{K \cdot i_i \rho}{R_i} \cdot 2{,}3 \lg \frac{R_e}{R_i}. \qquad \text{(II.2.75)}$$

R_i, R_e reprezintă raza electrodului interior și exterior, i_i densitatea de curent pe electrodul interior.

Căderea de tensiune prin diafragma (e_{df}) se poate determina prin intermediul relației:

$$e_{df} = \frac{idf \cdot \rho \cdot b \cdot \beta}{\varepsilon}, \qquad \text{(II.2.76)}$$

Scanned with OKEN Scanner

i_{df} este densitatea de curent pe diafragmă; b — grosimea diafragmei; β — coeficient care caracterizează lungimea porilor și ε — porozitatea diafragmei.

Căderea de tensiune prin catod e_C și anod e_A se calculează prin intermediul legii *Ohm*. Căderea de tensiune prin contacte e_{cont} trebuie să fie neglijabilă; contactele trebuie realizate cu grijă și ferite de corodare.

Toate relațiile de mai sus, care indică factorii de care depinde potențialul la bornele celulei de electroliză, arată și măsurile care trebuie luate în conceperea și construcția electrolizoarelor, pentru a se micșora consumul de energie. Concretizarea acestor măsuri variază; ele rezultă din descrierea diferitelor tipuri de celule industriale în literatura de strictă specialitate.

În cele ce urmează se descrie pe scurt celula cu diafragmă verticală precipitată de tip *BGK*—17/20, utilizată la Combinatul chimic Borzești. Electrolizorul *BGK*—17/20 este construit pentru o sarcină nominală de 20 000 A; poate lucra și la 30 000 A. Schema de principiu este dată în figura II.2.14. Se consideră că un astfel de electrolizor este alcătuit din următoarele părți: blocul catodic, (*2*—*3*) blocul anodic, (*4*) capacul (*1*) și dispozitivul pentru evacuarea soluției. Blocul catodic este alcătuit din tr-un corp cubic de oțel, în interiorul căruia sînt sudate rame și pe acestea sînt fixate buzunarele catodice (*3*) din pînză de oțel. Pe pînza de oțel se precipită diafragma de asbest, sub forma unui strat de 2—3 mm. Curentul se introduce printr-o bară sudată de corpul cubic (*8*). Suprafața catodică este de 33 m². Blocul catodic este prevăzut cu stuțuri pentru evacuarea

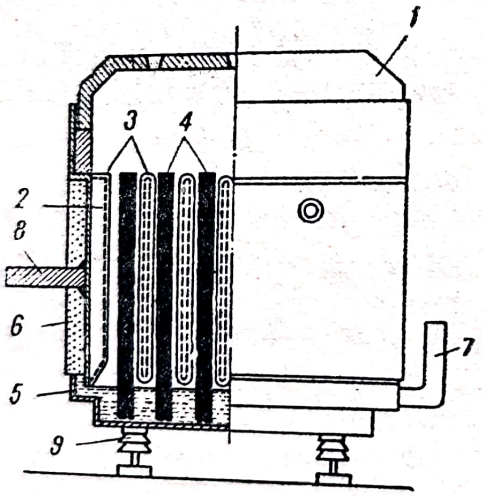


Fig. II.2.14 — Schema de principiu a electrolizorului.
1 — capac; *2* — catod; *3* — buzunare catodice; *4* — anozi de grafit; *5* — fundul celulei; *6* — izolație termică; *7* — bara de curent anodică; *8* — bara de curent catodică; *9* — izolatoare de porțelan.

hidrogenului și soluției, precum și cu un racord prin care se face vidul necesar în timpul precipitării diafragmei. Blocul anodic este alcătuit din anozi de grafit (*4*), care sînt fixați pe fundul electrolizorului (*5*). Sînt 56 de anozi, fiecare avînd forma unei plăci cu dimensiunile 1100 × 250 × 50. După montarea și fixarea anozilor prin intermediul unor dispozitive de cupru, pe fundul electrolizorului se toarnă un chit special, care se acoperă apoi cu un strat de beton. Bara anodică (*7*) este sudată de fundul celulei, care servește și pentru distribuirea curentului la anozi.

Scanned with OKEN Scanner

Capacul, construit din beton antiacid şi plasat peste blocul catodic, este prevăzut cu orificii pentru introducerea saramurii, evacuarea clorului şi pentru montarea aparatelor de măsură şi control. Nivelul saramurii se menţine la o înălţime de 60—120 mm deasupra suprafeţei superioare a diafragmei. În spaţiul anodic se menţine o depresiune de 78,4—98 N/m² iar în cel catodic de 117,6—156,6 N/m². Celula funcţionează cu spaţiul catodic plin; dispozitivul de evacuare a leşiei permite însă modificarea nivelului lichidului din spaţiul catodic. Caracteristicile principale ale electrolizorului descris sînt: sarcina electrică de 20 000—30 000 A, densitatea de curent catodică 600—900 A/m², tensiunea celulei 3,3—3,60 V, temperatura 360—365°K, randament de curent 94—96%, concentraţia hidroxidului de sodiu de 130—140 g NaOH/l concentraţia clorului de 99%, gradul de transformare a clorurii de sodiu de 0,51—0,52.

2.2.3.2. Schema procesului tehnologic

Schema de principiu a procesului tehnologic de obţinere a clorului şi hidroxidului de sodiu prin electroliza cu catod solid este reprezentată în figura II.2.15. Purificarea saramurii de sondă pentru electroliza cu catod solid nu se deosebeşte în esenţă de aceea efectuată într-o linie de obţinere a sodei amoniacale. În cazul electrolizei cu diafragmă se foloseşte de multe

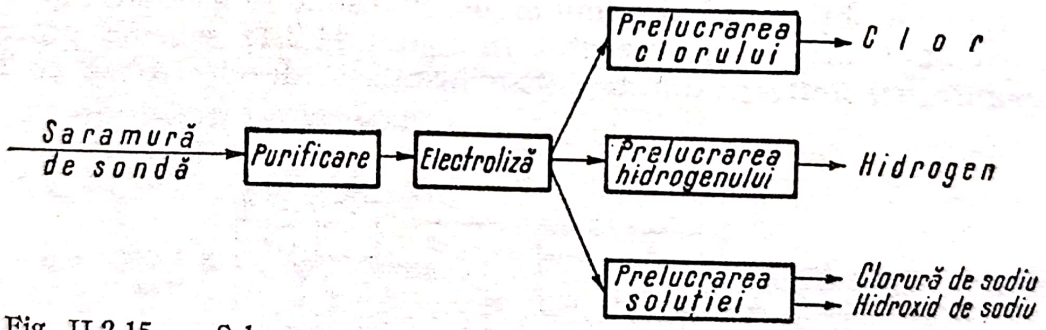


Fig. II.2.15 — Schema procesului tehnologic de obţinere a clorului în electrolizoare cu catod solid.

ori pentru precipitarea hidroxidului de magneziu, sarea provenită de la evaporarea soluţiei catodice cu un conţinut de circa 2—3 g NaOH/l. De asemenea se foloseşte şi eliminarea ionului SO_4^{2-} prin intermediul clorurii de bariu. Pentru exemplificare, se reprezintă în figura II.2.16 schema instalaţiei de purificare de la Combinatul chimic din Borzeşti. Saramura de sondă din rezervorul (*2*) se amestecă cu saramura provenită din sarea separată la evaporare şi depozitată în rezervorul (*1*), se încălzeşte pe seama aburului în schimbătorul de căldură (*5*), şi se introduce în reactorul de precipitare (*6*). Tot aici se introduce soluţia de clorură de bariu din rezervorul (*9*) şi de carbonat de sodiu din rezervorul (*10*). După decantare soluţia trece prin filtrul (*13*) în rezervorul (*14*). Aici, saramura este neutralizată cu acidul clorhidric din rezervorul (*15*).

La ieşirea din electrolizorul *BGK*—17/20 soluţia conţine 125—130 g NaOH/l şi 165—170 g NaCl/l. Prin evaporare se separă clorura de sodiu şi se concentrează soluţia. Prin cercetarea echilibrului sistemului NaOH—NaCl—Na_2CO_3—Na_2SO_4—H_2O se stabileşte cantitatea de NaCl care nu

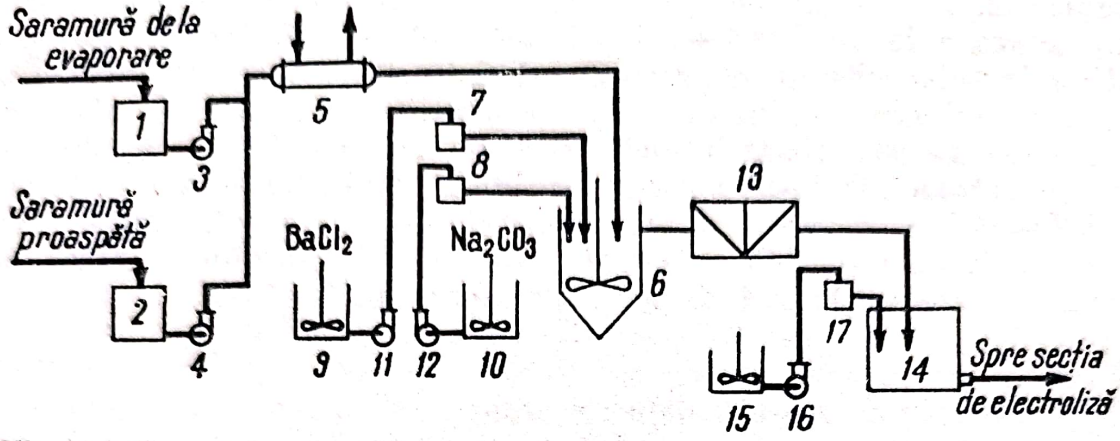


Fig. II.2.16 — Schema purificării saramurii folosită în electroliza cu catod solid.

1 — rezervor pentru saramură de la evaporare; *2* — rezervor pentru saramură proaspătă; *3,4,11,12,16* — pompe; *5* — preîncălzitor cu abur; *6* — reactor de precipitare; *7,8,17* — vase dozatoare; *9,10,15* — vase pentru prepararea soluţiilor de reactivi; *13* — filtru; *14* — rezervor pentru saramura filtrată.

poate fi separată în procesul de evaporare. Separarea clorurii de sodiu şi concentrarea soluţiei pînă la 70—72% NaOH se efectuează în instalaţia de evaporare, iar obţinerea hidroxidului de sodiu solid în instalaţia de topire. Pentru exemplificare s-a reprezentat în figura II.2.17 schema procesului de evaporare a soluţiei rezultate într-o instalaţie de electroliză cu catod solid.

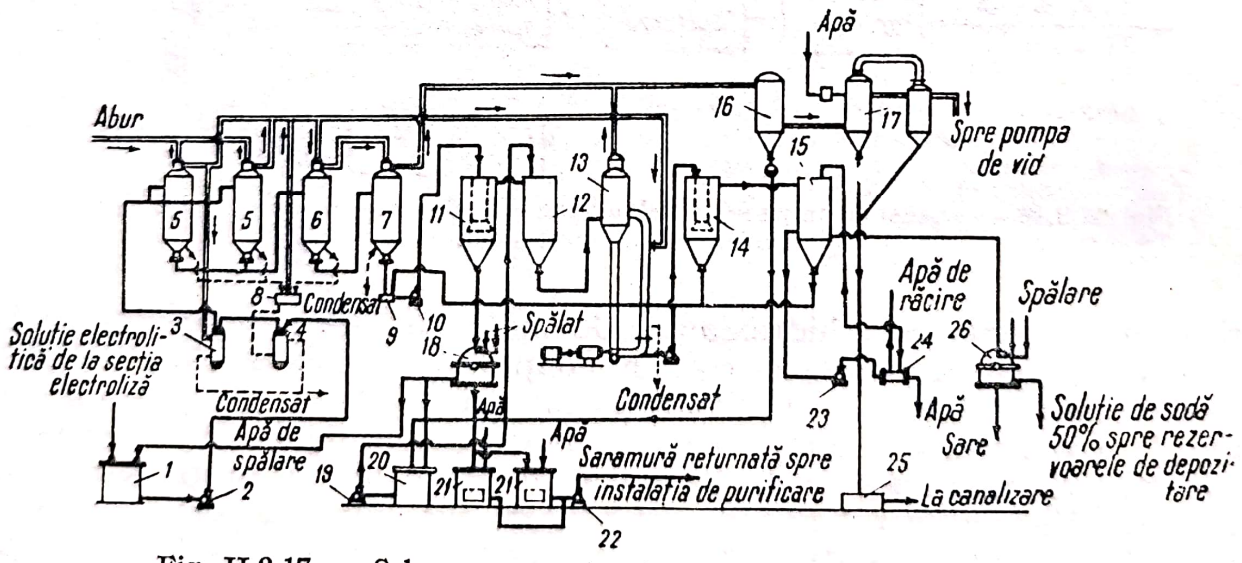


Fig. II.2.17 — Schema procesului de evaporare a leşiei electrolitice.

1 — rezervor de soluţie electrolitică; *2,10,19,22,23* — pompe centrifuge; *3,4* — preîncălzitoare de soluţie; *5* — evaporator treapta *I* a fazei *I*; *6* — evaporator treapta *II* a fazei *I*; *7* — evaporator treapta *III* a fazei *I*; *8* — rezervor de condens; *9* — amestecător; *11* — decantor; *12* — rezervor de leşie; *13* — evaporator cu circulaţie forţată faza *II*; *14* — decantor; *15* — rezervor de soluţie concentrată; *16* — separator de picături; *17* — condensator de amestec; *18* — centrifugă pentru separarea sării după faza *I*; *20* — rezervor de soluţie; *21* — colector de apă al condensatorului barometric; *24* — răcitor; *25* — colector de apă; *26* — centrifugă pentru separarea sării din leşie în faza *II*.

Soluţia din rezervorul (*1*) trece prin preîncălzitorul (*4*) şi (*3*) în evaporatorul (*5*), apoi în evaporatoarele (*6*) şi (*7*). La sfîrşitul acestei faze de evaporare se obţine o suspensie de clorură de sodiu, care se introduce în amestecătorul (*9*) şi apoi în decantorul (*11*). Soluţia este depozitată în rezervorul (*12*) şi din acesta trece în evaporatorul cu circulaţie forţată (*13*). Suspensia formată trece în decantorul (*14*). Soluţia obţinută este depozitată în rezervorul (*15*). Sarea solidă separată în (*14*) şi (*15*) este trimisă în amestecătorul (*9*). Soluţia din rezervorul (*15*) este răcită în schimbătorul (*24*) la 295—300 °K şi trimisă la centrifuga (*26*). Soluţia rezultată cu 50 % NaOH este trecută cînd este nevoie, la o ultimă fază de evaporare şi apoi în instalaţia de topire.

Sarea solidă împreună cu o parte din soluţia scursă din decantorul (*11*) este trecută la centrifuga (*18*). Aici se spală şi apoi trece în dizolvatorul (*21*). Saramura obţinută este trimisă în instalaţia de purificare. Circulaţia aburului se poate urmări uşor pe schema dată. Trebuie semnalat că într-o astfel de instalaţie sînt automatizate alimentarea evaporatoarelor cu soluţie şi cu abur la presiune constantă, menţinerea nivelului lichidelor, debitul de apă în condensatorul barometric (*17*), centrifugarea, debitul soluţiilor scoase din rezervoare, etc.

Prelucrarea hidrogenului şi clorului se efectuează similar şi în cazul instalaţiei cu celule cu mercur. Din această cauză, aceste operaţii se descriu în cadrul liniei de electroliză în celule cu catod de mercur.

2.2.4. Electroliza soluţiei apoase de clorură de sodiu cu catod de mercur

2.2.4.1. Tipuri de electrolizoare

În electrolizorul cu catod de mercur are loc acelaşi proces anodic, ca şi în celula cu catod solid, iar procesul catodic, sub o formă deosebită, aceea a formării amalgamului de sodiu. Procesele secundare legate de formarea hipocloritului şi cloratului au o influenţă mai mică. Impurităţile dăunătoare, care pot proveni din saramură, din materialele de construcţie ale anozilor şi chiar a pereţilor electrolizorului şi descompunătorului, provoacă principalele procese secundare care micşorează randamentul de curent. Impurităţile care ajung la peste 1 mg/l, ca cele de calciu, magneziu şi cele corespunzătoare ionului SO_4^{2-} se elimină prin purificare. Pot rămîne însă impurităţi dăunătoare, sub 1 mg/l, şi anume cele de germaniu vanadiu, crom şi molibden fiecare izolat, sau în prezenţa compuşilor de fier, cupru, care le amplifică acţiunea.

Bilanţul tensiunii în electrolizor se exprimă prin relaţia:

$$e_B = e_a - e_c + e_L + e_C + e_A + e_{cont}. \qquad \text{(II.2.77)}$$

Mărimile componente se determină ca şi în cazul electrolizorului cu catod solid. Unul din marile avantaje ale electrolizorului cu mercur, faţă de cel

cu catod solid, îl constituie faptul că distanţa dintre electrozi poate fi foarte mică şi ca urmare, căderea de tensiune prin electrolit are o pondere mai mică. Pe această bază, electrolizoarele moderne cu mercur au sarcini de curent mult mai mari decît cele cu catod solid.

Tipurile de electrolizoare cu mercur existente sînt destul de diferite. Ele se clasifică, din punct de vedere constructiv, în electrolizoare cu catod orizontal, electrolizoare verticale cu catod rotativ şi verticale cu film de mercur în cădere. Electrolizoarele orizontale sînt cele mai utilizate şi ele au fost şi sînt mereu perfecţionate. În literatura de specialitate se descriu

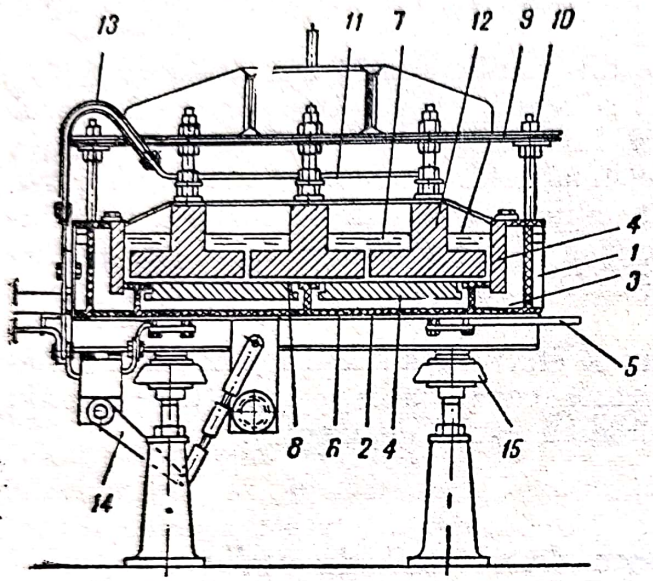


Fig. II.2.18 — Electrolizor cu catod de mercur tip „De Nora".

1 — cuvă metalică; *2* — fund metalic; *3* — beton; *4* — sienit; *5,6* — bare catodice de curent; *7* — saramură; *8* — catod de mercur; *9* — ramă pentru anozi; *10* — şurub pentru reglare; *11* — capac de cauciuc; *12* — anozi de grafit; *13* — bară anodică de curent; *14* — întrerupător de scurt-circuitare; *15* — izolatoare.

cele mai utilizate tipuri de electrolizoare orizontale. Aici se descrie, pentru exemplificare, un electrolizor orizontal tip „De Nora" şi anume, cel reprezentat prin secţiunea din figura II.2.18 care permite sublinierea profilului electrolizorului. Cuva metalică (*1*) are pereţii laterali din oţel profilat, iar fundul dintr-o placă de oţel sudată de aceşti pereţi (*2*). Fundul şi pereţii laterali sînt căptuşiţi cu beton (*3*), peste care se aplică plăci de sienit (*4*). Barele catodice (*5*) sînt sudate de fundul celulei. Contactul electric cu catodul de mercur (*8*) se realizează prin barele de oţel (*6*). Anozii de grafit (*12*) sînt susţinuţi printr-o ramă de oţel (*9*), montată pe şuruburile de reglare (*10*). Capacul este format dintr-o foaie de cauciuc (*11*). Prin barele anodice (*13*) se aduce curent la anozi. Electrolizorul este montat pe izolatorii de porţelan (*15*).

În tabelul II.2.10, sînt indicate caracteristicele unor tipuri de electrolizoare din S.U.A., Italia, R.F.G. şi Japonia.

2.2.4.2. Tipuri de pile

Pilele, respectiv reactoarele în care are loc descompunerea amalgamului, se clasifică constructiv în: pile verticale şi pile orizontale. Dintre acestea, cele mai utilizate în prezent sînt pilele verticale.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II.2.10

Caracteristicile celulelor moderne de electroliză fabricate de diferite firme

Caracteristici	SUA	ITALIA		R.F. GERMANA			JAPONIA	
	Olin Mathieson	Solvay	De Nora	Höchst Uhde	Vickers Krebs BASF	Krebs Zürich	Kureha Kagaku	Töe soda
Tipul celulei	MF 11	MV 200	F M 2475	300—100	M	MZT 120—15	8MMD	MT_0SO 111A
Sarcina kA	125	160	200	240	150	120	150	140
Înclinația catodului mm/m	6	6	6—7	12	5	—	18,8	—
Dimensiunile catodului:								
— suprafața, m^2	15,00	30,00	34,20	30,00	36,3	15,0	19,8	25,5
— lățimea, m	1,22	1,29	1,77	2,25	—	—	1,2	1,7
— lungimea, m	12,30	23,26	19,30	13,30	23,5	—	16,5	15,0
Tipul celulei de descompunere								
— vertical (*V*)	*V*	—	*V*	*V*	—	*V*	*V*	*V*
— orizontal (*H*)	—	*H*	—	—	*H*	—	—	—
Încărcarea cu mercur kg/celulă	2 225	3 696	4 086	3 520	4 994	2 197	1 998	3 260
kg/kA	17,8	23,1	20,4	14,7	33,3	18,3	13,3	23,4
Tensiunea, V	4,77	4,34	4,60	4,34	4,50	4,60	4,30	4,30
Randament de curent (față de NaOH) %	95	95	95—97	95	95—96	95	95—95,5	95
Consum specific de energie electrică pe 1 t NaOH în kWh/t	1 784	1 623	1 702	1 620	1 674	1 720	1 604	1 608

Scanned with OKEN Scanner

Pilele orizontale sînt construite în formă de cuvă cu secţiune dreptunghiulară sau în formă de tub cu secţiune circulară. În figura II.2.19, este reprezentată o pilă dreptunghiulară. Aceasta este o cutie metalică (*1*) prevăzută cu capacul (*2*), în care se introduc plăcile de grafit (*3*) şi amalgamul.

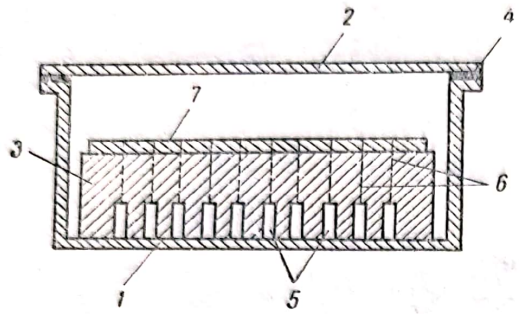


Fig. II.2.19 — Pilă dreptunghiulară.
1 — corp; *2* — capac; *3* — grătar de grafit; *4* — garnitură; *5* — canale longitudinale; *6* — orificii pentru degajarea hidrogenului; *7* — placă perforată.

Placa metalică perforată (*7*) menţine grafitul scufundat în amalgam. Plăcile de grafit au canalele longitudinale (*5*) şi orificiile (*6*) pentru a uşura degajarea hidrogenului.

În figura II.2.20, sînt reprezentate două tipuri de pile verticale şi anume, pila verticală cu o singură treaptă (*a*) şi pila verticală cu două trepte (*b*).

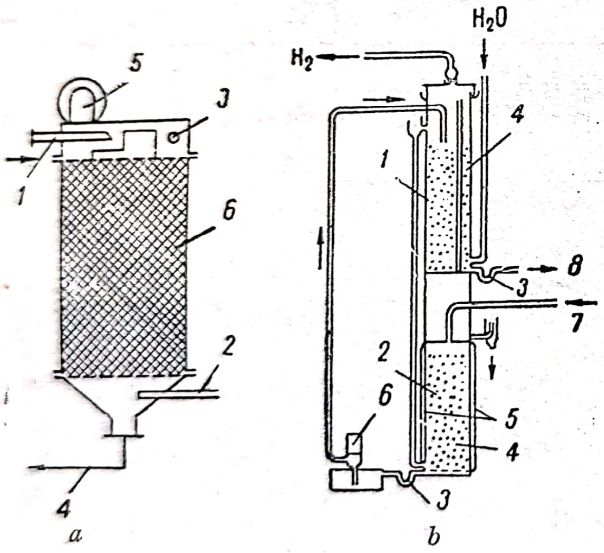


Fig. II.2.20 — Pile verticale
a — *1* — intrare amalgam; *2* — evacuare mercur; *3* — intrare apă; *4* — evacuare leşie; *5* — evacuare hidrogen; *6* — umplutură de grafit. *b* — *1* — pilă superioară; *2* — pilă inferioară; *3* — închidere cu mercur; *4* — umplutură de grafit; *5* — manta de abur; *6* — pompă; *7* — intrare amalgam; *8* — evacuare mercur.

Primul reactor este un turn cu umplutură de grafit (*6*). Mercurul intră prin ştuţul (*1*) şi apa prin ştuţul (*3*). Curgerea lor are loc în echicurent; mercurul se evacuează prin ştuţul (*2*) soluţia prin stuţul (*4*) şi hidrogenul prin ştuţul (*5*).

Pila etajată (*b*) este formată din două turnuri (*1*) şi (*2*), umplute cu grafit (*4*). Turnul superior produce o soluţie cu 35—40 % NaOH, cu care se alimentează turnul inferior. Acesta din urmă este încălzit prin intermediul unei mantale cu abur (*5*) şi produce o soluţie cu 70—72 % NaOH.

Scanned with OKEN Scanner

2.2.4.3. Schema procesului tehnologic

În electrolizoarele celulelor cu mercur se consumă o cantitate relativ mică de NaCl, la trecerea saramurii şi, ca urmare, aceasta din urmă nu poate fi evacuată. Saramura se resaturează şi se reîntoarce în electrolizor. Pentru resaturare este necesară clorură de sodiu solidă. Procesul tehnologic de obţinere a clorului şi hidroxidului de sodiu se deosebeşte, datorită situaţiei menţionate, de cel corespunzător electrolizoarelor cu catod solid. Schema de principiu a procesului tehnologic în celule cu mercur este reprezentată în figura II.2.21.

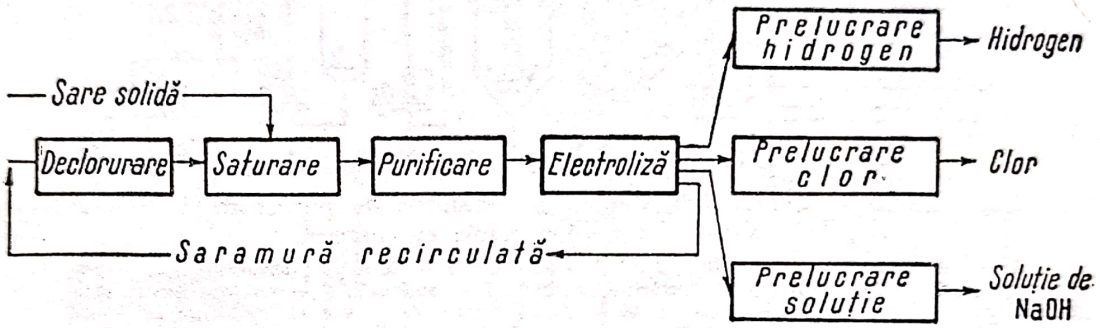


Fig. II.2.21 — Schema procesului tehnologic de obţinere a clorului în celule cu catod de mercur.

Saramura epuizată conţine atît clor dizolvat cît şi clor sub formă de hipoclorit şi clorat. Pentru descompunerea hipocloritului şi cloratului se introduce acid clorhidric şi apoi saramura este supusă desorbţiei clorului. Acest proces se efectuează prin intermediul aerului şi vidului. Saramura declorurată este resaturată şi purificată. După electroliză saramura este reciclată. Pentru exemplificarea acestui proces tehnologic se reprezintă o schiţă tehnologică concretă în figura II.2.22. Saramura epuizată este colectată în rezervorul (*2*). Din acest rezervor saramura este trimisă în turnul de declorurare (*4*), care lucrează sub depresiune şi prin intermediul vasului cu închidere hidraulică (*5*), în decloruratorul final (*6*) în care se barbotează aer de la suflanta (*7*) prin tuburi poroase. Saramura declorurată se colectează în rezervorul (*8*). Gazele cu clor rezultate din turnul (*4*), saturate cu vapori de apă, trec prin condensatorul (*10*), în care sînt stropite cu saramura luată din rezervorul (*8*) şi răcite în schimbătorul de căldură (*9*). După aceasta gazele trec în instalaţia de prelucrare a clorului.

Din colectorul (*8*) saramura trece în saturatorul (*1*) în care se introduce sarea solidă. După resaturare, saramura este trimisă în reactorul de precipitare (*17*) în care este tratată cu soluţie de carbonat de sodiu (*13*), clorură de bariu (*12*), hidroxid de sodiu (*14*) şi acid clorhidric (*15*). Suspensia obţinută trece prin decantorul (*18*) şi prin schimbătorul de căldură (*22*) şi în final intră în electrolizorul cu mercur.

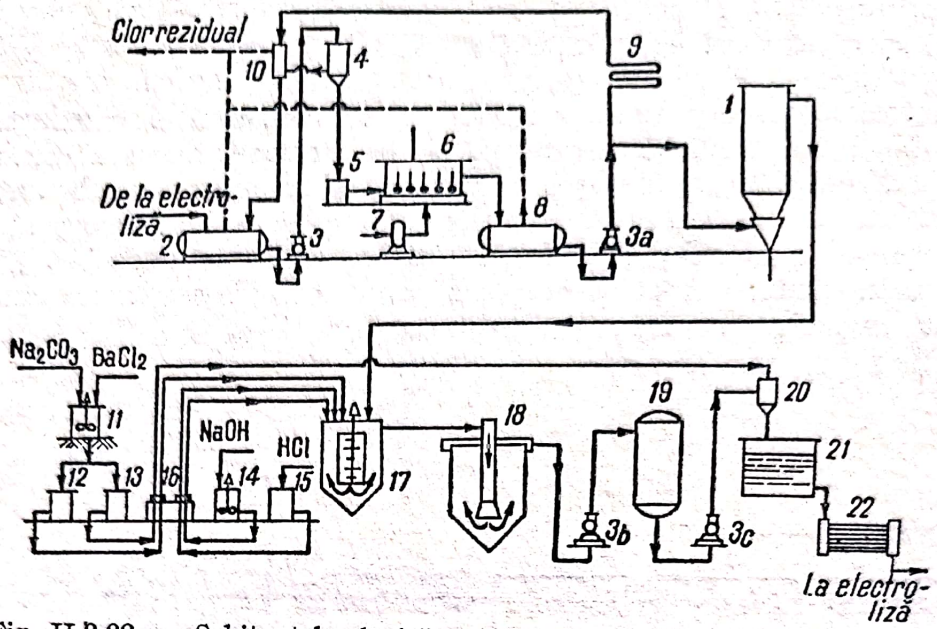


Fig. II.2.22 — Schiţa tehnologică a instalaţiei de purificare şi obţinere a saramurii pentru celule cu mercur.

1 — saturator; *2* — rezervor; *3 a,b,c* — pompe; *4* — turn de declorurare; *5* — vas cu închidere hidraulică; *6* — declorurator final; *7* — suflantă; *8* — rezervor pentru saramura declorurată; *9* — răcitor; *10* — condensator; *11* — vas cu agitator; *12* — vas pentru soluţia de $BaCl_2$; *13* — vas pentru soluţia de Na_2CO_3; *14* — vas pentru soluţia de NaOH; *15* — vas pentru HCl; *16* — pompe de dozare; *17* — precipitator; *18* — decantor; *19* — filtru; *20* — vas de amestec; *21* — rezervor; *22* — schimbător de căldură.

Clorul obţinut în celulele electrolitice este trimis, în general, la consumatorii interni sub formă gazoasă şi la cei externi sub forma clorului lichid. Gazele cu clor care ies din electrolizor sînt uscate prin răcire şi prin absorbţia vaporilor de apă în acid sulfuric, instalaţiile diferă după modul în care se face contactul dintre gaze şi acid sulfuric. În figura II.2.23, este reprezentată schema unei instalaţii în care contactul se face prin pulverizare. Clorul din celulă şi de la declorurare este trimis în turnurile cu umplutură (*3*) şi (*4*). Ultimul turn este stropit cu apă răcită la 280—283°K, în răcitorul cu petrol lampant (*5*). Apa cu clor, care se scurge din turnul (*4*), este folosită pentru stropirea turnului (*3*) ; apa de clor rezultată aici este trimisă în turnul de declorurare (*1*). Gazele care părăsesc turnul de răcire (*4*) sînt trimise în aparatele de uscare cu acid pulverizat (*9*). Din ultimul turn, prin compresorul (*10*), gazele intră în separatorul (*11*) în care gazele se separă de lichidul antrenat. După separare, clorul este trimis la consumatorii interni sau la lichefiere. Acidul sulfuric se concentrează şi se reîntoarce în instalaţie.

Lichefierea clorului se poate face prin comprimare fără răcire, prin răcire fără comprimare şi prin comprimare şi răcire concomitentă. Prin intermediul diagramei termodinamice a clorului se stabilesc condiţiile de lichefiere după una sau alta din metodele menţionate.

Hidrogenul obţinut în electrolizorul cu catod solid, sau în pilă, este trimis consumatorilor interni. În prealabil gazele sînt spălate cu apă şi cu soluţie

de hidroxid de sodiu pentru îndepărtarea urmelor de clor și pentru condensarea vaporilor de mercur.

Soluția de hidroxid de sodiu obținută în pile este suficient de pură și de aceea poate fi trimisă direct consumatorului. În cazul cînd este necesară

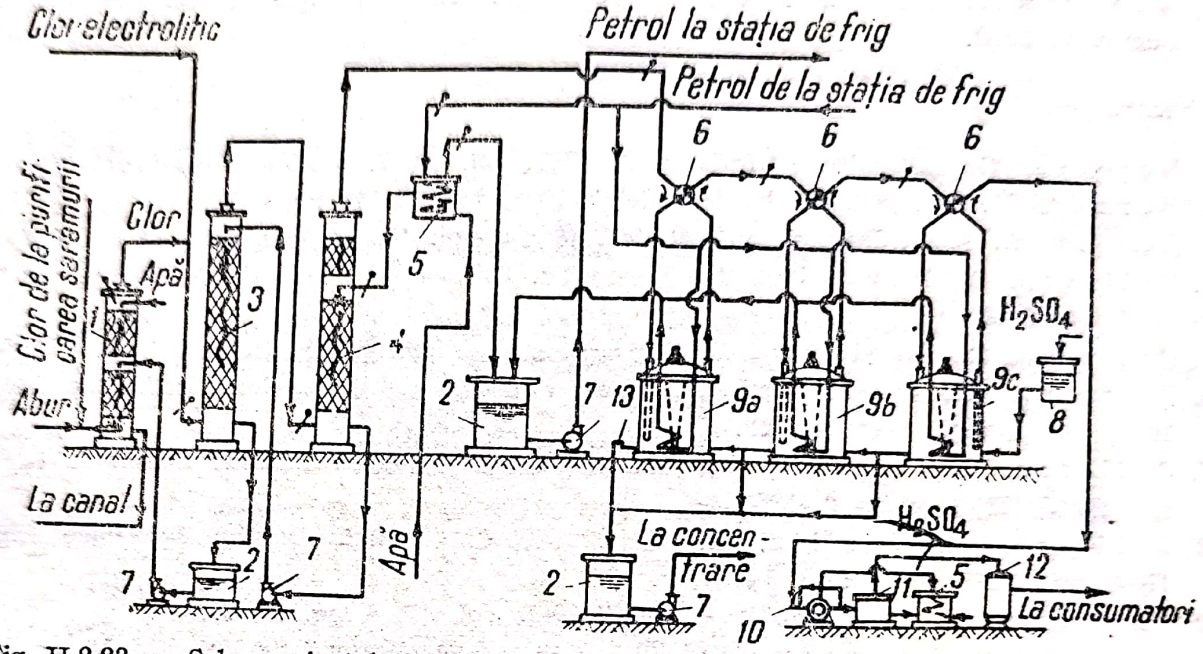


Fig. II.2.23 — Schema instalației de uscare a clorului prin pulverizarea acidului sulfuric *1* — turn de declorurare; *2* — vase tampon; *3* — turn de spălare; *4* — turn de răcire; *5* — răcitoare; *6* — robinete cu patru căi; *7* — pompe; *8* — vas de nivel; *9,a,b,c* — uscătoare; *10* — compresor; *11* — separator; *12* — filtru; *13* — sifon cu nivel reglabil.

concentrarea și eventual obținerea de hidroxid de sodiu solid, se procedează ca și în cazul prelucrării soluțiilor obținute la celula cu catod solid. De această dată, instalația de evaporare este însă mult mai simplă.

Bibliografie

Lucrări generale

1. Fainștein, I. S. *Proizvodstvo hlora metodom diafragmennogo electroliza.* Izd. Himiia Moskva, 1964.
2. Fetter, K. *Elektrohimiceskaia kinetika.* Izd. Himiia, Moskva, 1967.
3. Furman, A. L., Sraibman, S. S. *Prigatovlenie i ocistka rassola.* Izd. Himiia, Moskva, 1966.
4. Iakimenko, M. L. *Electrolizerî c tverdîm katodom.* Izd. Himiia, Moskva, 1966.
5. Homiacov, G. V., Mașoveț, P. V., Cuzmin, L. L. *Tehnologia industriilor electrochimice.* Editura tehnică, București, 1953.
6. Petcov, N., Roman, V., Bordeianu, D. *Electroliza clorurii de sodiu.* Editura tehnică, București, 1969.

7. Pasmanik, J. M., Sass-Tisovskii, A. B., Iakimenko, M. L. *Spravocinik, proizvodstvo hlora i kausticeskoi sodî.* Izd. Himiia, Moskva, 1966.
8. Powel R. *Chlorine and caustic soda manufacture.* Chemical Process review Nr. 33, Noyes Development Corporation, Park Ridge, 1969—1970.
9. Winnacker, K., Küchler, L. *Tehnologie chimică anorganică.* Editura tehnică, București, 1962.

Publicații periodice

1. Beretta, G. „Chimica e l'Industria." 1967. vol. 49, **7**, pg. 736.
2. Berndt, K. ș.a. „Chemische Technick." 1969, vol. 21, **10** pg. 607.
3. Busian R. ș.a. „Chem. Ing. Technick. 1968," vol. 40, 18, pag. 910.
4. Calistru, C., Popovici, A., Leonte, C. „Studii și cercetări științifice." an V, 1954, nr. **1—2**.
5. Calistru, C., Curievici, I., Leonte, C. „Revista ASIT Chimie", nr. **2**, 1955.
6. Calistru, C., Popovici, A., Leonte, C. „Buletin. Inst. Politehnic Iași." 1955, tom I, fasc. **1—2**, pg. 67.
7. Calistru, C., Vasiliu, R., Leonte, C. „Buletin Institut Politehnic Iași." tom IV (VIII) fasc. **1—2**, 1958.
8. Calistru, C., Vasiliu, R., Leonte, C. „Buletin Institut Politehnic Iași" 1969, tom. XV (XIX) fasc. **1—2**, pg. 49.
9. Chapman, E. A. „Chem. Proc. Eng." 1966, vol. 47, **8**, pg. 56, 67.
10. Dyleroski, R., Kaezmorek, T. „Przemysl chemiczny." 1966, vol. **15**, **12**, pg. 652.
11. Fleurke, K. N. „Chemical Engineer." 1968, **216**, pg. CE. 41.
12. Grunzig, G. ș.a. „Chem. Techn." 1969, vol. 21, **10**, pg. 604.
13. Hegeman, G. B. „Chemische Industrie." 1969, vol. 21, **2**, pg. 84.
14. Homorvyan, G. M. „Him. Prom." 1969, **1**. pg. 34.
15. Jonson, G. H. „Chemie Ing. Technik". 1967, vol. 31, **12**, pg. 729.
16. Komarian, G. M. „Him Prom." 1969, **1**. pg. 34.
17. Leonte, C., Ifrim, I., Găburici, M. „Rev. de Chimie." 1967, **1**, pg. 45.
18. Neroman, John. „Ind. and. Eng. Chem. Int. Ed." vol. 60, **4**, 1968, pg. 12.
19. Oronzioda, Nora. „La chimica et l'Industria." 1968, vol. 50, **6**, pg. 642.
20. Poltoraţchi, V. „Revista de chimie." 1969, **8**, pg. 505.
21. Smith, W. W. „Chemical Engineer." 1968, **216**, pg. C.E. 54.
22. Teodoru, A. „Revista de Chimie." 1969, **8**, pg. 502.
23. Voitehov, A. G. „Him. prom." 1969, **11**, pg. 52.
24. Witold, G. „Przemysl. Chemiczny." 1968, vol. 47, **4**, pg. 210.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 3

TEHNOLOGIA SODEI

3.1. INTRODUCERE

3.1.1. Produse finite, proprietăți, întrebuințări

Soda era cunoscută și întrebuințată din cele mai vechi timpuri pentru fabricarea săpunului, fabricarea sticlei și pentru curățire. Sursele de obținere a sodei erau zăcămintele de sodă naturală, cenușa unor alge (Salsolas, Salicornias, etc.), cît și apele unor lacuri interioare.

În zăcăminte soda naturală se găsește obișnuit sub următoarele forme și denumiri:

— natronă . . . . . $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$
— termonatrit . . . . . $Na_2CO_3 \cdot H_2O$
— tronă (Egipt) . . . . . $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2\ H_2O$
— urao (Columbia, Venezuela, etc.) . . . $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2\ H_2O$

Unele alge acumulează cantități mari de substanțe alcaline, cenușa acestora putînd conține pînă la 30% Na_2CO_3. Produsele obținute din cenușa algelor aveau diferite denumiri și conțineau proporții diferite de sodă, astfel:

— Barila . . . . . 25—30% Na_2CO_3 (Spania)
— Burdin . . . . . 20—25% Na_2CO_3 (Spania)
— Vareh . . . . . 3— 8% Na_2CO_3 (Franța)
— Salicor . . . . . 14—15% Na_2CO_3 (Franța)
— Kelp . . . . . 10—15% Na_2CO_3 (Scoția)

Cele mai importante lacuri în care se găsește sodă naturală se află în Uniunea Sovietică Egipt, China, Statele Unite.

Pînă în secolul al XIX-lea cerințele de sodă au fost acoperite de diferitele varietăți de sodă naturală. Dezvoltarea ulterioară a ramurilor industriale care folosesc produse sodice au determinat creșterea cererii de produse sodice ieftine și de bună calitate. Astfel apare necesitatea fabricării industriale a sodei și a celorlalte produse sodice. Istoria dezvoltării industriei sodei a fost dominată succesiv de cele două procedee principale de fabricare Leblanc și Solvay. Procedeul Leblanc s-a impus prin construcția primei fabrici în 1791 la Saint Denis și a cunoscut o dezvoltare continuă în perioada 1825—1880. După această dată procedeul Leblanc își pierde treptat importanța și în jurul anul 1916 dispare complet, fiind înlocuit cu procedeul Solvay. Procedeul Solvay, denumit în mod obișnuit procedeul amoniacal de fabricare a sodei, s-a dezvoltat de atunci neîntrerupt și reprezintă în prezent metoda care este folosită aproape exclusiv în industria de fabricare a sodei.

În ansamblul unei economii industria sodei are o deosebită importanță atît prin cantitățile mari de produse fabricate, cît și prin ramurile industriale consumatoare extrem de

Scanned with OKEN Scanner

numeroase şi variate. În acelaşi timp perfecţionarea liniilor de sodă a determinat perfecţionări tehnice în anumite sectoare ale industriei chimice, de exemplu, manipularea cantităţilor mari de lichide şi gaze, perfecţionarea instalaţiilor pentru procese continui, etc.

Produsele sodice sînt folosite în numeroase industrii. Aproximativ 40% din producţia de sodă este consumată, aproape în toate ţările de către industria sticlei. Cantităţi mari de sodă se folosesc de asemenea în industria chimică pentru fabricarea compuşilor anorganici şi organici ai sodiului, a pigmenţilor, a produselor farmaceutice, etc. Industria săpunului, a agenţilor de spălare, industria textilă, industria metalurgică, industria celulozei şi hîrtiei reprezintă consumatori importanţi ai diferitelor produse sodice. În grupa consumatorilor de sodă mai sînt incluse rafinăriile de ţiţei, fabricile de piele şi cauciuc, fabricile de zahăr, industria produselor alimentare, instalaţiile de purificare a apei, etc.

În anumite cazuri, pentru satisfacerea unor cerinţe speciale ale diferitelor ramuri industriale, se pot prepara diferite varietăţi de sodă. Astfel, soda uşoară reprezintă soda calcinată, obţinută în mod obişnuit prin procedeul amoniacal, avînd greutatea volumetrică de 550—600 kg/m³. Soda pufoasă este o varietate foarte afînată şi voluminoasă, uşor solubilă în apă, cu greutatea volumetrică de 370 kg/m³. Această varietate rezultă de la colectoarele de praf ale calcinatoarelor. Soda grea se prezintă sub formă de granule cu diferite dimensiuni şi are greutatea volumetrică de 1 000—1 200 kg/m³. Această varietate, avînd un volum mai mic la aceeaşi greutate, necesită cheltuieli mai mici la ambalare şi transport, nu se prăfuieşte la manipulare şi nu este antrenată de curenţii de gaze în reactoare. Soda grea reprezintă varietatea de sodă cea mai solicitată de comerţ în prezent. Se pot de asemenea fabrica diferite sorturi de sodă grea şi anume: soda granulată, soda granulată sub formă de bile şi soda în blocuri. Soda cristalizată, denumită în mod obişnuit soda de rufe, este decahidratul carbonatului de sodiu, $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$. Soda cristalizată se dizolvă uşor, dar conţine mai mult de 60% apă din masa sa. Datorită acestui fapt, cît şi tendinţei de modificare a compoziţiei în timp cantitatea de sodă cristalizată fabricată în prezent este mult mai redusă decît în trecut.

În afară de sorturile indicate se folosesc uneori şi amestecurile mecanice de sodă calcinată şi bicarbonat de sodiu. Datorită alcalinităţii reduse pe care o crează acestea se numesc şi sode neutre. Proporţia între soda calcinată şi bicarbonatul de sodiu poate varia între 25—75% $NaHCO_3$, în greutate. O varietate specială a acestor amestecuri o constituie secsvicarbonatul de sodiu $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2\,H_2O$, care se prezintă sub formă de cristale mici, aciculare, lucioase.

Dintre varietăţile menţionate de sodă, în cele mai mari cantităţi se fabrică soda uşoară şi în ultima vreme, soda grea.

Valorile proprietăţilor carbonatului de sodiu şi ale soluţiilor acestuia se găsesc în literatură.

În ultimii ani datorită apariţiei pe piaţă a unei cantităţi însemnate de sodă caustică, obţinută la prepararea clorului electrolitic, cererea de carbonat de sodiu a crescut cu numai 1,5% pe an. Deşi procentul de creştere este redus, totuşi datorită volumului ridicat al producţiei creşterea anuală

Scanned with OKEN Scanner

a cantităţii de sodă fabricată este destul de însemnată. Această situaţie reiese evident şi din dinamica producţiei mondiale redată în fig. II.3.1.

În ţara noastră existenţa rezervelor însemnate de sare şi calcar de calitate superioară, au constituit premizele pentru dezvoltarea unei puternice

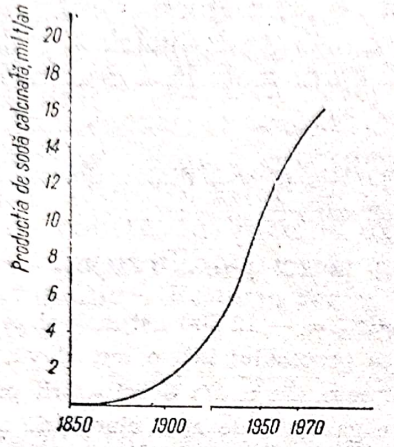


Fig. II.3.1 — Dinamica producţiei mondiale de sodă calcinată.

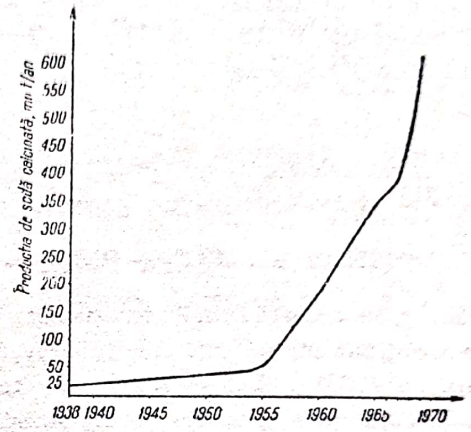


Fig. II.3.2 — Dinamica producţiei de sodă calcinată în România.

industrii a produselor sodice. Producţia acestora este localizată în cele două mari unităţi industriale Ocna-Mureş şi Govora. În figura II.3.2, este indicată dezvoltarea producţiei de sodă în ţara noastră în perioada 1938—1970.

Liniile de sodă din ţara noastră sînt realizate la un nivel tehnic ridicat, cu un grad înaintat de automatizare şi o însemnată eficienţă economică. Aceasta a permis exportul liniilor şi în alte ţări.

3.1.2. Materii prime

În conformitate cu compoziţia chimică, pentru fabricarea sodei este necesară o sursă de sodiu şi o sursă de bioxid de carbon.

Drept surse de sodiu se pot lua în consideraţie zăcămintele naturale de săruri de sodiu ca sarea gemă, sulfatul de sodiu natural, nefelinele; apele lacurilor cu conţinut de carbonat, sulfat sau clorură de sodiu; apele mărilor şi oceanelor; deşeurile industriale de săruri de sodiu ca sulfat, sulfit, etc. Sursa principală de sodiu o constituie sarea gemă, celelalte reprezentînd doar surse secundare. Dintre acestea se remarcă sulfatul de sodiu natural şi nefelinele. În ţara noastră drept sursă de sodiu se foloseşte exclusiv sarea gemă.

Drept surse de bioxid de carbon se pot considera zăcămintele naturale de calcar şi dolomită, cît şi gazele industriale cu bioxid de carbon. La noi în ţară se foloseşte numai piatra de var.

Scanned with OKEN Scanner

3.1.3. Metode generale de fabricare a sodei

Transformarea sărurilor de sodiu, care constituie sursele de sodiu, în carbonat de sodiu se poate efectua prin mai multe metode. Dintre acestea însă numai un număr restrîns au căpătat importanţă industrială şi în istoria dezvoltării industriei sodei, succesiv, o singură metodă a dominat fabricaţia.

Una din metodele care au trezit interes se baza pe reacţia directă dintre clorura de sodiu în soluţie şi bioxidul de carbon gazos, conform ecuaţiei caracteristice:

$$[2NaCl + n\,H_2O]_l + [CO_2]_g \rightarrow [Na_2CO_3]_s + [2\,HCl + (n-1)\,H_2O]_g$$

Într-adevăr, în această formă, reacţia este posibilă ($\Delta_R G^0_{448} = -12\,500$ cal/mol) şi pe această bază s-a obţinut un patent. Acesta prevedea realizarea procesului într-o autoclavă, la temperatura de 473°K, cînd se realiza o viteză satisfăcătoare. În urma desfăşurării procesului se obţinea carbonatul de sodiu solid şi amestecul, în stare gazoasă, de acid clorhidric şi vapori de apă.

Realizarea industrială a acestei metode este însă neeconomică, la nivelul actual al tehnicii. Pomparea saramurii la presiune, realizarea procesului într-o instalaţie continuă, de mare capacitate, care ar lucra cu faze solide, lichide şi gazoase reprezintă dificultăţi reale care au împiedecat dezvoltarea procedeului.

Primul procedeu care a avut mare importanţă industrială a fost procedeul L e b l a n c, care a dominat aproape un secol industria sodei calcinate. Metoda constă în tratarea sulfatului de sodiu natural sau fabricat cu un amestec de carbonat de calciu şi cărbune la temperatura de 1100—1270°K.

Considerînd drept sursă de sodiu sarea gemă şi sulfatul de sodiu natural, transformarea se realiza conform reacţiilor:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

$$Na_2SO_4 + 2C + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2$$

La sfîrşitul operaţiei se obţinea un amestec de Na_2CO_3, CaS, CaO denumit sodă brută. Soda brută era trecută la dizolvare şi filtrare. Soluţia obţinută era supusă evaporării şi apoi cristalizării, obţinîndu-se soda cristalizată. Reziduul care conţinea CaS era prelucrat în vederea obţinerii sulfului. În figura II.3.3 este redată schema fabricării sodei după procedeul L e b l a n c.

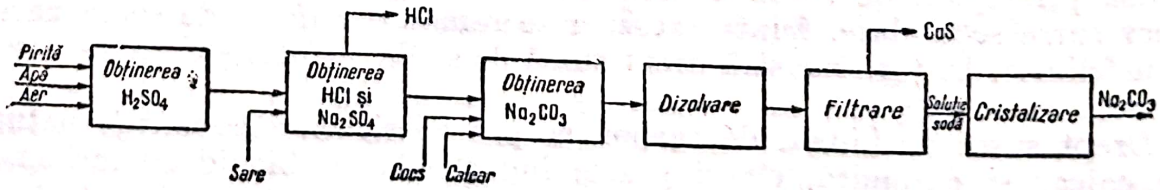


Fig. II.3.3 — Schema fabricării sodei după procedeul L e b l a n c.

Cu perfecționările pe care le permitea tehnica sfîrșitului secolului al XIX-lea, procedeul L e b l a n c de fabricare a sodei reprezenta exemplul tipic al unei industrii chimice bine puse la punct. Cererea crescîndă a cantităților de sodă fabricate a făcut însă ca produsele secundare rezultate, HCl și CaS, să nu-și găsească întrebuințare. Aceasta a făcut ca după anul 1880 procedeul să-și reducă importanța și apoi să dispară complet fiind înlocuit cu procedeul amoniacal, S o l v a y.

Dificultățile realizării reacției directe au dus la ideea utilizării unui agent de orientare. În această calitate se pot folosi aminele de tipul $R—NH_2$ și amoniacul. Numai procedeul cu amoniac a fost realizat industrial, în condițiile utilizării soluțiilor de clorură sau sulfat de sodiu. Principiul procedeului constă în precipitarea bicarbonatului de sodiu dintr-o soluție apoasă a uneia din sărurile menționate în care se introduce bioxid de carbon și amoniac. Ecuația reacției chimice, în cazul utilizării clorurii de sodiu are forma:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl$$

și în cazul utilizării sulfatului de sodiu are forma:

$$Na_2SO_4 + 2\,NH_3 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O = 2\,NaHCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

Metoda care utilizează sulfat de sodiu nu s-a extins și este utilizată local, în situația existenței zăcămintelor de sulfat de sodiu natural. Metoda care utilizează clorură de sodiu reprezintă baza procedeului amoniacal de obținere a sodei elaborat de E r n e s t S o l v a y.

În cursul dezvoltării procedeului amoniacal s-au elaborat diverse variante care preconizau obținerea, alături de bicarbonat de sodiu, a unui component mai valoros decît clorura de amoniu.

Printre acestea s-a cercetat metoda care utilizează acid azotic, bazată pe reacțiile:

$$NaCl + HNO_3 = NaNO_3 + HCl$$

$$NaNO_3 + CO_2 + NH_3 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4NO_3$$

și metoda de dublu schimb, cu sare intermediară, care are la bază reacțiile:

$$NaNO_3 + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + NH_4NO_3$$

$$NH_4NO_3 + NaCl = NH_4Cl + NaNO_3$$

Deși prezintă unele avantaje, din cauza dificultăților de separare a sărurilor, metodele nu s-au extins.

În ultima vreme, metodele de valorificare complexă a materiilor prime aluminoase de tip nefelin permit obținerea, alături de hidroxidul de aluminiu și a carbonaților alcalini, conform reacțiilor:

$$(Na_2O, K_2O)Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O + 2\,CaCO_3 = 2(Na, K)AlO_2 + 2\,CaSiO_3 + 2\,CO_2 + 2H_2O$$

$$2\,(Na, K)AlO_2 + CO_2 + 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + (Na_2, K_2)CO_3$$

Obținerea carbonatului de sodiu sau potasiu este de această dată legată de obținerea aluminei.

S-a luat de asemenea în considerație posibilitatea obținerii sodei, utilizînd schimbători de ioni în ciclu de sodiu, conform reacțiilor:

$$R-Na + NH_4HCO_3 = NaHCO_3 + R-NH_4$$

$$R-NH_4 + NaCl = NH_4Cl + R-Na.$$

Metoda, utilizînd soluții de bicarbonat de amoniu și producînd soluții diluate de bicarbonat de sodiu și clorură de amoniu, nu s-a extins.

Din cele prezentate rezultă că, cu tot numărul mare al metodelor posibile, pentru obținerea sodei calcinate singura metodă care și-a dovedit eficiența economică este metoda amoniacală. În continuare se prezintă amănunțit numai problemele referitoare la această metodă.

3.2. PROCESUL DE CARBONATARE A SARAMURII AMONIACALE

3.2.1 Structura procesului

Procesul de carbonatare a saramurii amoniacale este procesul de bază în linia de fabricare a sodei. Acest proces este unul dintre cele mai complexe procese chimice industriale. Ecuația caracteristică are următoarea formă:

$$[NaCl + NH_4OH + H_2O]_l + [CO_2 + A'']_g \rightarrow [NaHCO_3]_s +$$

$$+ [NH_4Cl + NaCl + NaHCO_3 + H_2O]_l + [A'']_g \qquad (II.3.1.)$$

Reacția chimică globală corespunzătoare se exprimă prin ecuația:

$$NaCl + NH_4OH + CO_2 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl \qquad (II.3.2.)$$

Procesul de carbonatare aparține procesului tip dizolvare-reacție-formare și creștere de germeni și are o structură extrem de complexă. Dacă s-ar ține seama de reacția globală (II.3.2), neglijîndu-se produsele intermediare care se formează, s-ar putea face apel la schema foarte simplificată a procesului reprezentată în figura II.3.4. În conformitate cu această schemă, bioxidul de carbon trece din faza gazoasă în faza lichidă în care are loc reacția, formarea și creșterea cristalelor produsului de reacție $NaHCO_3$.

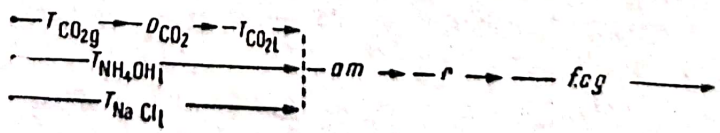


Fig. II.3.4 — Structura simplificată a procesului de carbonatare.

În realitate, așa după cum s-a dovedit în cercetările experimentale efectuate, bioxidul de carbon nu trece practic în faza lichidă prin dizolvare, ci prin formarea unui produs intermediar. Pentru stabilirea tuturor reacțiilor principale care au loc în proces și care alcătuiesc ecuația globală (II.3.2) s-a elaborat teoria carbamatică. Cercetătorul român I. Ciochină are o contribuție recunoscută în pregătirea acestei teorii.

În procesul de carbonatare au loc, în conformitate cu teoria carbamatică, reacțiile:

$$CO_2 + 2\,NH_3 \rightleftarrows NH_2{-}COONH_4$$

$$NH_2{-}COONH_4 + H_2O \rightleftarrows NH_4HCO_3 + NH_3$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Se poate presupune că formarea carbamatului de amoniu are loc prin intermediul acidului carbamic:

$$CO_2 + NH_3 = NH_2{-}COOH;\quad NH_2{-}COOH + NH_3 = NH_2{-}COONH_4$$

Pe baza acestei presupuneri și ținînd seama de necesitatea ca amoniacul să treacă în faza gazoasă s-au luat în considerație, pentru a reprezenta structura procesului de carbonatare, reacțiile scrise sub forma:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O \qquad \text{(II.3.3.)}$$

$$CO_2 + NH_3 \rightleftarrows NH_2{-}COOH \qquad \text{(II.3.4.)}$$

$$NH_2{-}COOH + H_2O \rightleftarrows NH_4HCO_3 \qquad \text{(II.3.5.)}$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl \qquad \text{(II.3.6)}$$

De această dată, ecuația (II.3.5) reprezintă o reacție globală și de aceea, produsul intermediar este numai aparent acidul carbamic, în realitate acesta este carbamatul de amoniu.

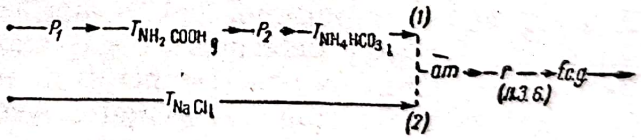


Fig. II.3.5 — Schema structurii de bază a procesului de carbonatare.

Schema completă a structurii de bază a procesului de carbonatare s-a reprezentat în figura II.3.5. Procesul notat în figura II.3.5, cu P_1 este reprezentat prin schema din figura II.3.6-*a*, iar procesul notat cu P_2, prin schema din figura II.3.6-*b*.

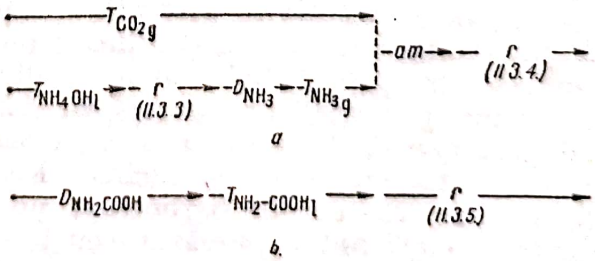


Fig. II.3.6 — Procese componente ale structurii de bază.

Acest mecanism macrocinetic presupune formarea acidului carbamic în faza gazoasă şi trecerea acestuia în faza lichidă. Trecerea directă a bioxidului de carbon, pe baza reacţiei (II.3.7) se neglijează

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \qquad (II.3.7)$$

Aşadar, reacţia (II.3.3) şi desorbţia amoniacului rezultat are loc la suprafaţa de contact gaz-lichid, reacţia (II.3.4) în faza gazoasă sau la aceeaşi suprafaţă de contact împreună cu dizolvarea carbamatului. În faza lichidă, carbamatul hidrolizează formînd ionii HCO_3^- care în prezenţa ionilor Na^+, duc la separarea solidului $NaHCO_3$. Procesul de formare a germenilor şi numeroasele procese de transfer ale componenţilor prin faza gazoasă şi faza lichidă completează structura procesului.

Alături de procesul de trecere directă a bioxidului de carbon după ecuaţia (II.3.7.) se poate lua în consideraţie şi desfăşurarea unor alte procese cu rol secundar : acumularea pînă la apariţia germenilor de carbamat de amoniu ca fază solidă în cadrul fazei gazoase, trecerea apei şi hidroliza carbamatului format în faza gazoasă, formarea carbonatului de amoniu, separarea NH_4HCO_3 ca fază solidă, nouă etc.

Efectul termic în procesul de carbonatare poate fi redat prin următoarele ecuaţii termochimice :

$$2\,NH_4OH_{(sol)} + CO_{2(g)} \rightarrow NH_2{-}COO{-}NH_{4(sol)} + 2\,H_2O_{(l)} + 26{,}17 \text{ kcal}$$

$$NH_2{-}COO{-}NH_{4(sol)} + H_2O_{(l)} \rightarrow NH_4HCO_{3(sol)} + NH_{3(sol)} - 6{,}60 \text{ kcal}$$

$$NH_4HCO_{3(sol)} + NaCl \rightarrow NaHCO_{3(s)} + NH_4Cl_{(sol)} + 7{,}21 \text{ kcal.}$$

sau :

$$NH_4OH_{(sol)} + CO_{2(g)} + NaCl_{(sol)} \rightarrow NaHCO_{3(s)} + NH_4Cl_{(sol)} + 22{,}28 \text{ kcal.}$$

Aşadar, trecerea unui mol de CO_2 din faza gazoasă în faza lichidă în timpul separării $NaHCO_3$ determină degajarea unei cantităţi relativ însemnate de căldură. Prin aceasta, temperatura masei de reacţie poate creşte pînă la valori, care determină schimbarea sensului dorit al desfăşurării procesului. Este raţională răcirea concomitentă cu desfăşurarea procesului ; răcirea intermediară poate fi aplicată numai atît timp cît nu apar cristalele.

Masa de reacţie este formată din două şi respectiv din trei faze. Faza solidă nouă apare ca o fază dispersată în faza lichidă continuă şi de aceea, apare normală şi dispersarea fazei gazoase, în lichid. Aşa dar, la un moment dat, masa de reacţie se prezintă sub forma fazei gazoase şi a fazei solide dispersate în faza lichidă continuă ; bule gazoase şi cristale care circulă în contracurent prin lichid. Întrucît solidul apare în proces ca fază dispersă, problema principală în conceperea reactorului este găsirea unui dispozitiv adecvat pentru dispersarea fazei gazoase şi care, în acelaşi timp, să permită circulaţia cristalelor şi răcirea. Reactorul poate fi realizat obişnuit sub forma unei cascade de barbotoare prevăzute cu răcitoare, sau unei coloane pline cu lichid şi prevăzută cu talere şi răcitoare.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.2. Stoichiometria procesului

3.2.2.1. Probleme specifice

În timpul desfășurării acestui proces se formează un număr mare de combinații în masa de reacție. Pentru descrierea stoichiometrică a acesteia din urmă trebuie luate în considerație toate reacțiile principale menționate, fapt care complică mult stoichiometria acestui proces. La această situație se adaugă și faptul, că analiza chimică nu permite determinarea directă a concentrației fiecăreia dintre combinațiile participante în reacțiile principale.

Există posibilitatea ca descrierea stoichiometrică să se facă, fie admițînd ecuația (II.3.2) ca singură ecuație stoichiometrică independentă, fie admițînd patru ecuații stoichiometrice independente. Este util să se facă descrierea stoichiometrică prin intermediul fiecăreia din aceste două metode.

3.2.2.2. Descrierea stoichiometrică simplificată a masei de reacție

Se consideră descrierea stoichiometrică a masei de reacție prin intermediul ecuației (II.3.2) și ca urmare, compoziția acesteia se va exprima prin intermediul componenților: $NaCl$, NH_3, CO_2, H_2O, NaH_4Cl, $NaHCO_3$. Pe baza ecuației (II.3.6), scrisă sub forma

$$NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O = NH_4Cl + NaHCO_3$$

se definește gradul de transformare al clorurii de sodiu

$$\eta_{NaCl} = \frac{n^o_{NaCl} - n_{NaCl}}{n^o_{NaCl}} = \frac{n^o_{CO_2} - n_{CO_2}}{n^o_{NaCl}} = \frac{n^o_{NH_3} - n_{NH_3}}{n^o_{NaCl}} = \frac{n^o_{H_2O} - n_{H_2O}}{n^o_{NaCl}} =$$

$$= \frac{n_{NH_4Cl}}{n^o_{NaCl}} = \frac{n_{NaHCO_3}}{n^o_{NaCl}}. \qquad \text{(II.3.8)}$$

Ecuațiile de bilanț ale componenților menționați au forma:

$$n_{NaCl} = n^o_{NaCl} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}; \qquad n_{CO_2} = n^o_{CO_2} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl};$$

$$n_{NH_3} = n^o_{NH_3} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}; \qquad n_{H_2O} = n^o_{H_2O} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl};$$

$$n_{NH_4Cl} = n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}; \qquad n_{NaHCO_3} = n^o_{NaCl}\eta_{NaCl};$$

Bilanțul total este dat prin ecuația

$$n_T = n^o_{NaCl} + n^o_{NH_3} + n^o_{CO_2} + n^o_{H_2O} + n^o_{A'} - 2n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}. \qquad \text{(II.3.9)}$$

Scanned with OKEN Scanner

În momentul inițial masa de reacție este alcătuită din două faze și anume cele indicate în ecuația caracteristică (II.3.1). Se poate scrie:

$$n^o_{[]_l} = n^o_{NaCl} + n^o_{NH_3} + n^o_{H_2O};$$

$$n^o_{[]_g} = n^o_{CO_2} + n^o_{A''}.$$

De aici:

$$n^o_T = n^o_{NaCl} + n^o_{NH_3} + n^o_{H_2O} + n^o_{CO_2} + n^o_{A''}.$$

Ecuația (II.3.9) poate fi adusă la forma:

$$n_T = n^o_T - 2n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}.$$

După separarea carbonatului acid de sodiu, masa de reacție devine trifazică și anume, alcătuită din fazele:

$$[NaHCO_3]_s;\ [CO_2 + NH_3 + H_2O + N_2]_g;$$

$$[NaCl + NH_4Cl + NaHCO_3 + CO_2 + NH_3 + H_2O]_l.$$

Pentru stabilirea ecuațiilor de bilanț ale acestor faze, trebuie să se țină seama și de procesele directe și inverse de dizolvare, respectiv de trecerea bioxidului de carbon în faza lichidă, a apei și amoniacului în faza gazoasă și a carbonatului acid de sodiu în faza solidă. Gradele de transformare ale componenților în procesele menționate se notează și se definesc prin relațiile următoare:

$$\eta^{CO_2}_{[]_g} = \frac{n^o_{CO_2[]_g} - n_{CO_2[]_g}}{n^o_{CO_2[]_g}} = \frac{n^o_{[]_g}x^o_{CO_2[]_g} - n_{[]_g}x_{CO_2[]_g}}{n^o_{[]_g}x^o_{CO_2[]_g}}; \qquad (II.3.10)$$

$$\eta^{H_2O}_{[]_l} = \frac{n^o_{H_2O[]_l} - \left(n^T_{H_2O[]_l} + n_{H_2O[]_s}\right)}{n^o_{H_2O[]_l}}; \qquad (II.3.11)$$

$$n^T_{H_2O} = n_{H_2O[]_l} + n_{NaHCO_3[]_l},\quad n_{H_2O[]_s} = n_{NaHCO_3[]_s};$$

$$\eta^{NH_3}_{[]_l} = \frac{n^o_{NH_3[]_l} - n^T_{NH_3[]_l}}{n^o_{NH_3[]_l}} = \frac{n^o_{[]_l}x^o_{NH_3[]_l} - n_{[]_l}x^T_{NH_3[]_l}}{n^o_{[]_l}x^o_{NH_3[]_l}}, \qquad (II.3.12)$$

$$n^T_{NH_3[]_l} = n_{NH_3[]_l} + n_{NH_4Cl\,]_l};$$

$$\eta^{NaHCO_3}_{[]_l} = \frac{n^o_{NaCl}\eta_{NaCl} - n_{NaHCO_3[]_l}}{n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}}. \qquad (II.3.13)$$

Compoziția chimică și bilanțul fazei lichide se va putea exprima prin intermediul ecuațiilor:

$$n_{NaCl_{[]_l}} = n_{NaCl} = n^o_{NaCl} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl};$$

$$n_{NH_4Cl_{[]_l}} = n_{NH_4Cl} = n^o_{NaCl}\eta_{NaCl};$$

$$n_{CO_2{}_{[]_l}} = n^o_{CO_2{}_{[]_g}}\eta^{CO_2}_{[]_g} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl};$$

$$n_{NH_3{}_{[]_l}} = n^o_{NH_3{}_{[]_l}} - n^o_{NH_3{}_{[]_l}}\eta^{NH_3}_{[]_l} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl};$$

$$n_{H_2O{}_{[]_l}} = n^o_{H_2O{}_{[]_l}} - n^o_{H_2O{}_{[]_l}}\eta^{H_2O}_{[]_l} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl};$$

$$n_{NaHCO_3{}_{[]_l}} = n^o_{NaCl}\eta_{NaCl} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}\eta^{NaHCO_3}_{[]_l}.$$

De aici:

$$n_{[]_l} = n^o_{[]_l} - 2n^o_{NaCl}\,\eta_{NaCl} - n^o_{NH_3{}_{[]_l}}\eta^{NH_3}_{[]_l} - n^o_{H_2O{}_{[]_l}}\eta^{H_2O}_{[]_l} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}\eta^{NH_3}_{[]_l} + \\ + n^o_{CO_2{}_{[]_g}}\eta^{CO_2}_{[]_g}. \qquad \text{(II.3.14)}$$

Compoziția chimică și bilanțul fazei gazoase se exprimă cu ajutorul relațiilor:

$$n_{CO_2{}_{[]_g}} = n^o_{CO_2{}_{[]_g}} - n^o_{CO_2{}_{[]_g}}\eta^{CO_2}_{[]_g};$$

$$n_{NH_3{}_{[]_g}} = n^o_{NH_3{}_{[]_l}}\eta^{NH_3}_{[]_l};$$

$$n_{H_2O{}_{[]_g}} = n^o_{H_2O{}_{[]_l}}\eta^{H_2O}_{[]_l};$$

$$n_{N_2} = n^o_{N_2}.$$

Bilanțul fazei solide este exprimat prin relația:

$$n_{[]_s} = n_{NaHCO_3{}_{[]_s}} = n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}\eta^{NaHCO_3}_{[]_l}.$$

Prin intermediul bilanțurilor componenților din masa de reacție și din fiecare fază se pot stabili relațiile necesare pentru a exprima compoziția chimică cu ajutorul oricărei mărimi intensive.

Scanned with OKEN Scanner

3.2.2.3. Descrierea stoichiometrică completă

Masa de reacţie este alcătuită, odată cu apariţia şi separarea sării $NaHCO_3$, în conformitate cu teoria carbamatică, din combinaţiile: NH_4OH, CO_2, NH_3, $NH_2-COONH_4$, H_2O, NaCl, NH_4HCO_3, $NaHCO_3$, NH_4Cl, A''. Simbolurile prin care se reprezintă faza gazoasă şi solidă rămîn neschimbate, în comparaţie cu cazul precedent; în schimb, simbolul fazei lichide capătă forma:

$$[NH_4OH + NH_2-COONH_4 + NH_4HCO_3 + NH_4Cl + NaHCO_3 + NaCl + H_2O]_l.$$

Pentru exprimarea compoziţiei chimice a masei de reacţie se iau în consideraţie, de această dată, următoarele relaţii:

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O \tag{1}$$

$$\eta_{NH_4OH} = \frac{n^{o1}_{NH_4OH} - n^{1}_{NH_4OH}}{n^{o1}_{NH_4OH}} = \frac{n^{1}_{NH_3}}{n^{o1}_{NH_4OH}} = \frac{n^{1}_{H_2O}}{n^{o1}_{NH_4OH}}. \tag{II.3.15}$$

$$CO_2 + 2\,NH_3 = NH_2-COONH_4 \tag{2}$$

$$\eta_{CO_2} = \frac{n^{o2}_{CO_2} - n^{2}_{CO_2}}{n^{o2}_{CO_2}} = \frac{n^{o2}_{NH_3} - {}^{2}_{NH_3}}{2n^{o2}_{CO_2}} = \frac{n^{2}_{cm}}{n^{o2}_{CO_2}}. \tag{II.3.16}$$

$$NH_2-COONH_4 + H_2O = NH_4HCO_3 + NH_3 \tag{3}$$

$$\eta_{cm} = \frac{n^{o3}_{cm} - n^{3}_{cm}}{n^{o3}_{cm}} = \frac{n^{o3}_{H_2O} - n^{3}_{H_2O}}{n^{o3}_{cm}} = \frac{n^{3}_{NH_4HCO_3}}{n^{o3}_{cm}} = \frac{n^{3}_{NH_3}}{n^{3}_{cm}}. \tag{II.3.17}$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl = NaHCO_3 + NH_4Cl \tag{4}$$

$$\eta_{NaCl} = \frac{n^{o4}_{NaCl} - n^{4}_{NaCl}}{n^{o4}_{NaCl}} = \frac{n^{o4}_{NaHCO_3} - n^{4}_{NH_4HCO_3}}{n^{o4}_{NaCl}} = \frac{n^{4}_{NaHCO_3}}{n^{o4}_{NaCl}} = \frac{n^{4}_{NH_4Cl}}{n^{o4}_{NaCl}}. \tag{II.3.18}$$

Deoarece:

$$n^{o1}_{NH_4OH} = n^{o}_{NH_4OH},\ n^{1}_{NH_4OH} = n_{NH_4OH};$$

$$n^{o2}_{NH_3} = n^{1}_{NH_3} = n^{o}_{NH_4OH}\eta_{NH_4OH},\ n^{2}_{NH_3} + n^{3}_{NH_3} = n_{NH_3};$$

$$n^{o2}_{CO_2} = n^{o}_{CO_2},\ n^{2}_{CO_2} = n_{CO_2};$$

$$n^{o3}_{cm} = n^{2}_{cm} = n^{o}_{CO_2}\eta_{CO_2},\ n^{3}_{cm} = n_{cm};$$

$$n^{o3}_{H_2O} = n^{o}_{H_2O} + n^{1}_{H_2O} = n^{o}_{H_2O} + n^{o}_{NH_4OH}\eta_{NH_4},\ n^{3}_{H_2O} = n_{H_2O};$$

$$n^{o4}_{NH_4HCO_3} = n^{3}_{NH_4HCO_3} = n^{o3}_{cm}\eta_{cm} = n^{o}_{CO_2}\eta_{CO_2}\eta_{cm};$$

$$n^{o4}_{NaCl} = n^{o}_{NaCl},\ n^{4}_{NaCl} = n_{NaCl};$$

$$n^{4}_{NaHCO_3} = n_{NaHCO_3},\ n^{4}_{NH_4Cl} = n_{NH_4Cl},$$

se poate exprima compoziţia chimică a masei de reacţie prin ecuaţiile:

$$n_{NH_4OH} = n^o_{NH_4OH} - n^o_{NH_4OH}\eta_{NH_4OH};$$

$$n_{NH_3} = n^o_{NH_4OH}\eta_{NH_4OH} - 2n^o_{CO_2}\eta_{CO_2} + n^o_{CO_2}\eta_{CO_2}\eta_{cm};$$

$$n_{CO_2} = n^o_{CO_2} - n^o_{CO_2}\eta_{CO_2};$$

$$n_{cm} = n^o_{CO_2}\eta_{CO_2} - n^o_{CO_2}\eta_{CO_2}\eta_{cm};$$

$$n_{H_2O} = n^o_{H_2O} + n^o_{NH_4OH}\eta_{NH_4OH} - n^o_{CO_2}\eta_{CO_2}\eta_{cm};$$

$$n_{NaCl} = n^o_{NaCl} - n^o_{NaCl}\,\eta_{NaCl};$$

$$n_{NH_4HCO_3} = n^o_{CO_2}\eta_{CO_2}\,\eta_{cm} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl};$$

$$n_{NaHCO_3} = n^o_{NaCl}\eta_{NaCl},\quad n_{NH_4Cl} = n^o_{ClNa}\eta_{NaCl},\quad n_{N_2} = n^o_{N_2}.$$

Bilanţul tuturor componenţilor masei de reacţie are forma:

$$n_T = n^o_T + n^o_{NH_4OH}\eta_{NH_4OH} - 2n^o_{CO_2}\eta_{CO_2}.$$

Pentru a stabili ecuaţiile de bilanţ ale fazelor sînt necesare, ţinînd seama că trecerea bioxidului de carbon şi a amoniacului sînt incluse în reacţiile considerate independente, numai gradele de transformare corespunzătoare trecerii apei în faza gazoasă şi a carbonatului acid de sodiu în faza solidă. Aceste grade de transformare se exprimă prin relaţiile:

$$\eta^{H_2O}_{[]_l} = \frac{n^{oT}_{H_2O} - \left(n^T_{H_2O_{[]_l}} + n_{H_2O_{[]_s}}\right)}{n^{oT}_{H_2O}}; \qquad \text{(II.3.19)}$$

$$n^{oT}_{H_2O} = n^o_{H_2O} + n^o_{NH_4OH}\eta_{NH_4OH};$$

$$n^T_{H_2O_{[]_l}} + n_{H_2O_{[]_s}} = n_{H_2O_{[]_l}} + n^o_{CO_2}\eta_{CO_2}\eta_{cm};$$

$$\eta^{NaHCO_3}_{[]_l} = \frac{n_{NaHCO_3} - n_{NaHCO_3[]_l}}{n_{NaHCO_3}}. \qquad \text{(II.3.20)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Compoziţia chimică şi bilanţul fazei lichide se exprimă prin relaţiile:

$$n_{NH_4OH_{[]_l}} = n_{NH_4OH} = n^o_{NH_4OH}(1 - \eta_{NH_4OH});$$

$$n_{cm_{[]_l}} = n_{cm} = n^o_{CO_2}\eta_{CO_2}(1 - \eta_{cm});$$

$$n_{NH_4HCO_{3_{[]_l}}} = n_{NH_4HCO_3} = n^o_{CO_2}\eta_{CO_2}\eta_{cm} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl};$$

$$n_{NH_4Cl_{[]_l}} = n_{NH_4Cl} = n^o_{NaCl}\eta_{NaCl};$$

$$n_{NaHCO_{3_{[]_l}}} = n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}\left(1 - \eta_{[]_l}^{NaHCO_3}\right);$$

$$n_{NaCl_{[]_l}} = n_{NaCl} = n^o_{NaCl}(1 - \eta_{NaCl});$$

$$n_{H_2O} = n^o_{H_2O} + n^o_{NH_4OH}\eta_{NH_4OH} - n^o_{H_2O}\eta_{[]_l}^{H_2O} - n^o_{NH_4OH}\eta_{NH_4OH}\eta_{[]_l}^{H_2O} - n^o_{CO_2}\eta_{CO_2}\eta_{cm};$$

$$n_{[]_l} = n^o_{[]_l} + n^o_{CO_2}\eta_{CO_2} - n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}\eta_{[]_l}^{NaHCO_3} - n^o_{H_2O}\eta_{[]_l}^{H_2O} - n^o_{NH_4OH}\eta_{[]_l}^{H_2O} -$$

$$- n^o_{CO_2}\eta_{CO_2}\eta_{cm}.$$

Compoziţia chimică şi bilanţul fazei gazoase sînt date prin ecuaţiile:

$$n_{CO_{2[]_g}} = n_{CO_2} = n^o_{CO_2}(1 - \eta_{CO_2});$$

$$n_{NH_{3_{[]_g}}} = n_{NH_3} = n^o_{NH_4OH}\eta_{NH_4OH} - 2n^o_{CO_2}\eta_{CO_2} + n^o_{CO_2}\eta_{CO_2}\eta_{cm};$$

$$n_{H_2O_{[]_g}} = n^o_{H_2O}\eta_{[]_l}^{H_2O} + n^o_{NH_4OH}\eta_{NH_4OH}\eta_{[]_l}^{H_2O}.$$

Bilanţul fazei solide are forma:

$$n_{[]_s} = n_{NaHCO_{3_{[]_s}}} = n^o_{NaCl}\eta_{NaCl}\eta_{[]_l}^{NaHCO_3}.$$

În literatura consacrată sodei amoniacale se folosesc grade de transformare diferite de cele introduse în acest manual şi anume, gradul de transformare al sodiului şi cel al amoniacului sînt exprimate prin relaţiile:

$$\eta_{Na^+} = \frac{n^o_{Na^+} - n_{Na^+}}{n^o_{Na^+}};$$

$$\eta_{NH_4^+} = \frac{n^o_{NH_4^+} - n_{HCO_3^-}}{n^o_{NH_4^+}}.$$

Între gradul de transformare exprimat prin relaţia (II.3.8), η_{NaCl} şi aceste grade de transformare se pot stabili relaţii de legătură. Aşa de exemplu, deoarece:

$$n^{\circ}_{Na^+} = n^{\circ}_{NaCl} \quad \text{şi} \quad n_{Na^+} = n_{NaCl} + n_{NaHCO_3[]_l}$$

rezultă:

$$\eta_{Na^+} = \eta_{NaCl}\eta^{NaHCO_3}_{[]_l}.$$

În industria sodei amoniacale, compoziţia chimică se exprimă frecvent prin intermediul fracţiilor sau diviziunilor normale (*d. n*). Legătura dintre acest mod de exprimare a compoziţiei şi celelalte moduri cunoscute se poate stabili prin intermediul următoarelor relaţii:

$$e_A = \frac{1}{20} d_A;$$

$$C_A = \frac{1}{z \cdot 20} d_A;$$

$$n_A = \frac{V}{z \cdot 20} d_A;$$

$$\overline{C}_A = \frac{M_A}{z \cdot 20} d_A.$$

e_A reprezintă numărul de echivalenţi gram la litru;

d_A numărul de diviziuni normale la litru.

3.2.3. Echilibrul procesului de carbonatare

Analiza stoichiometriei procesului de carbonatare a arătat că, atît la un moment dat, cît şi în condiţii de echilibru, faza gazoasă conţine NH_3, CO_2 şi H_2O, faza lichidă conţine NaCl, NH_4OH, H_2CO_3, $NH_2{-}COONH_4$, NH_4HCO_3, $(NH_4)_2CO_3$, $NaHCO_3$, NH_4Cl, H_2O, iar faza solidă reprezintă bicarbonatul de sodiu cristalizat.

Tratarea echilibrului într-un sistem atît de complex prezintă reale dificultăţi datorită numărului mare de componenţi şi de faze participante. În vederea determinării compoziţiei fiecărei faze în condiţii de echilibru trebuie luate simultan în consideraţie elemente referitoare la echilibrul reacţiei de formare a bicarbonatului de sodiu şi la echilibrul de faze în sistemul solid-lichid-gaz.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru calculul echilibrului în sistemul corespunzător procesului de carbonatare se utilizează metodele echilibrului de fază în sisteme cu reacţii chimice şi metode analitice. Metodele echilibrului de fază permit determinarea compoziţiei de echilibru şi respectiv a gradului de transformare a ionilor Na^+ şi NH_4^+ cu ajutorul construcţiilor grafice corespunzătoare, în cazul în care se cunosc parametrii iniţiali (temperatura, presiunea, compoziţia).

3.2.3.1. Compoziţia fazei lichide la echilibru

3.2.3.1.1. Metode grafice

În vederea elaborării modelelor geometrice pentru reprezentarea echilibrului, sistemul în care are loc procesul de carbonatare poate fi considerat, corespunzător condiţiilor de desfăşurare, ca un sistem cuaternar de dublu schimb sau ca un sistem cu cinci componenţi.

Metoda elaborată prin considerarea sistemului drept un sistem cuaternar de dublu schimb pleacă de la premiza că raportul între bioxid de carbon şi amoniac este acela corespunzător bicarbonatului de amoniu şi deci reacţia din soluţie se poate reprezenta prin ecuaţia (II.3.6).

$$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Pentru a caracteriza şi mărimile variabile ale raportului CO_2/NH_3 s-a introdus noţiunea de grad de carbonatare, notat cu R şi definit drept raportul între numărul total de achivalenţi de CO_2 şi NH_3 total, înmulţit cu 100, conform relaţiei:

$$R = \frac{2\left(n^0_{CO_2[]_g} - n_{CO_2[]_g}\right)}{n^T_{NH_3[]_l}} \cdot 100. \qquad \text{(II.3.21)}$$

Se vede că pentru reacţia anterior considerată $R = 200$.

Aplicînd legea fazelor în condiţiile în care $C = 4$ şi considerînd compoziţia fazei gazoase constantă, $F = 2$ şi $n = 1$ rezultă $L = 3$. Starea de echilibru a sistemului (Z) poate fi deci caracterizată prin relaţia:

$$Z = f(T,\ x_{NaCl},\ x_{NH_3})$$

sau:

$$Z = f(T,\ x_{NaCl},\ x_{CO_2}).$$

În parte I s-a arătat că modelul geometric ales pentru reprezentarea sistemului cuaternar de dublu schimb este o piramidă cu baza pătrată. Diagramele de calcul sînt reprezentate de proiecţia conică a izotermei pe planul orizontal şi proiecţia domeniului de cristalizare a bicarbonatului de sodiu din diagrama apei pe planul vertical, după cum se vede din figura II.3.7.

Scanned with OKEN Scanner

În vederea calculului se reprezintă compoziția masei de săruri anhidre (P) și numărul apei (P') în sistemul inițial, apoi se trasează conodele atît pe diagrama pătratică ($P - E_1$), cît și pe diagrama apei ($P' - E_1'$). Intersecția conodelor cu proiecțiile curbelor de echilibru indică compoziția masei de săruri din soluția la echilibru (E_1) și respectiv numărul apei (E_1'). Cunoscînd compoziția inițială și compoziția soluției la echilibru se poate elabora sistemul de relații pentru calculul gradului de transformare.

Astfel, ecuația bilanțului general de masă are forma:

$$n^o_{NaCl} + n^o_{NH_4HCO_3} + n^o_{H_2O} = n_{NaHCO_3} + u \left| \begin{matrix} n_{Cl^-} \\ n_{HCO_3^-} \\ n_{Na^+} \\ n_{NH_4^+} \\ n_{H_2O} \end{matrix} \right. \qquad \text{(II.3.22)}$$

„u" reprezintă fracția sistemului inițial care rămîne sub forma soluției. Ecuațiile de bilanț ale componenților sînt date prin relațiile:

$$n^o_{NaCl} = n_{NaHCO_3} + u \cdot n_{Na^+}, \quad n^o_{NaCl} = u \cdot n_{Cl^-}$$

$$n^o_{NH_4HCO_3} = n_{NaHCO_3} + u \cdot n_{HCO_3^-}, \quad n^o_{NH_4HCO_3} = u \cdot n_{NH_4^+};$$

$$n^o_{H_2O} = u \cdot n_{H_2O}.$$

De aici rezultă:

$$n_{NaHCO_3} = n^o_{NaCl} - u \cdot n_{Na^+},$$

sau

$$n_{NaHCO_3} = n^o_{NH_4HCO_3} - u \cdot n_{HCO_3^-}. \qquad \text{(II.3.23)}$$

Corespunzător, gradul de transformare al Na și NH_4 este dat prin relațiile:

$$\eta_{Na} = \frac{n^o_{NaCl} - u \cdot n_{Na^+}}{n^o_{NaCl}}, \qquad \text{(II.3.24)}$$

și

$$\eta_{NH_4} = \frac{n^o_{NH_4HCO_3} - u \cdot n_{HCO_3^-}}{n^o_{NH_4HCO_3}}. \qquad \text{(II.3.25)}$$

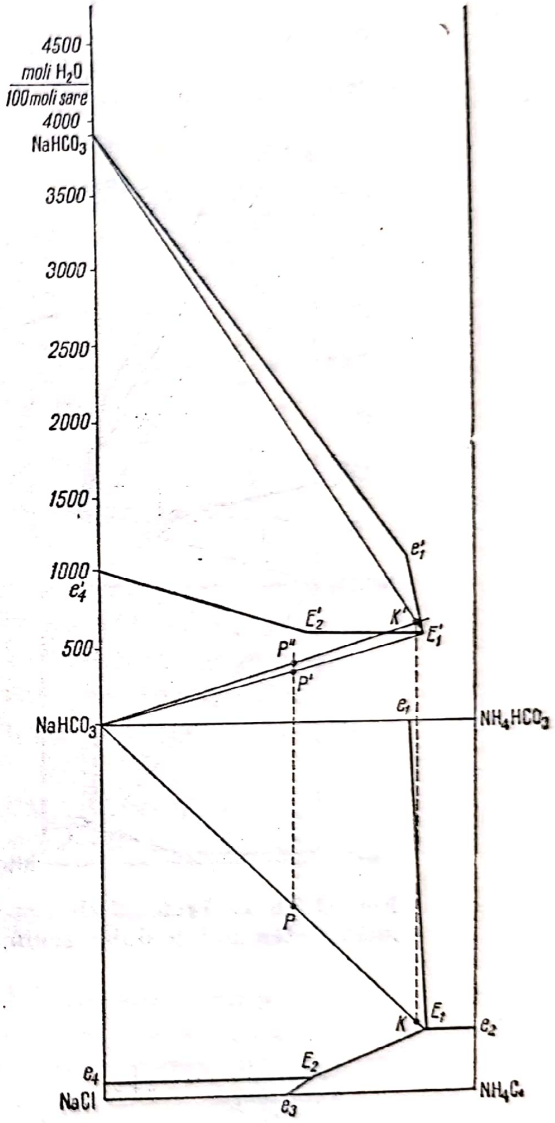


Fig. II.3.7 — Diagrama de calcul în sistemul reprezentat prin ecuația:
$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$.

În vederea calculului se reprezintă compoziția masei de săruri anhidre (P) și numărul apei (P') în sistemul inițial, apoi se trasează conodele atît pe diagrama pătratică ($P - E_1$), cît și pe diagrama apei ($P' - E_1'$). Intersecția conodelor cu proiecțiile curbelor de echilibru indică compoziția masei de săruri din soluția la echilibru (E_1) și respectiv numărul apei (E_1'). Cunoscînd compoziția inițială și compoziția soluției la echilibru se poate elabora sistemul de relații pentru calculul gradului de transformare.

Astfel, ecuația bilanțului general de masă are forma:

$$n^o_{NaCl} + n^o_{NH_4HCO_3} + n^o_{H_2O} = n_{NaHCO_3} + u \left| \begin{matrix} n_{Cl^-} \\ n_{HCO_3^-} \\ n_{Na^+} \\ n_{NH_4^+} \\ n_{H_2O} \end{matrix} \right. \qquad \text{(II.3.22)}$$

„u" reprezintă fracția sistemului inițial care rămîne sub forma soluției. Ecuațiile de bilanț ale componenților sînt date prin relațiile:

$$n^o_{NaCl} = n_{NaHCO_3} + u \cdot n_{Na^+}, \quad n^o_{NaCl} = u \cdot n_{Cl^-_3}$$

$$n^o_{NH_4HCO_3} = n_{NaHCO_3} + u \cdot n_{HCO_3^-}, \quad n^o_{NH_4HCO_3} = u \cdot n_{NH_4^+};$$

$$n^o_{H_2O} = u \cdot n_{H_2O}.$$

De aici rezultă:

$$n_{NaHCO_3} = n^o_{NaCl} - u \cdot n_{Na^+},$$

sau

$$n_{NaHCO_3} = n^o_{NH_4HCO_3} - u \cdot n_{HCO_3^-}. \qquad \text{(II.3.23)}$$

Corespunzător, gradul de transformare al Na și NH_4 este dat prin relațiile:

$$\eta_{Na} = \frac{n^o_{NaCl} - u \cdot n_{Na^+}}{n^o_{NaCl}}, \qquad \text{(II.3.24)}$$

și

$$\eta_{NH_4} = \frac{n^o_{NH_4HCO_3} - u \cdot n_{HCO_3^-}}{n^o_{NH_4HCO_3}}. \qquad \text{(II.3.25)}$$

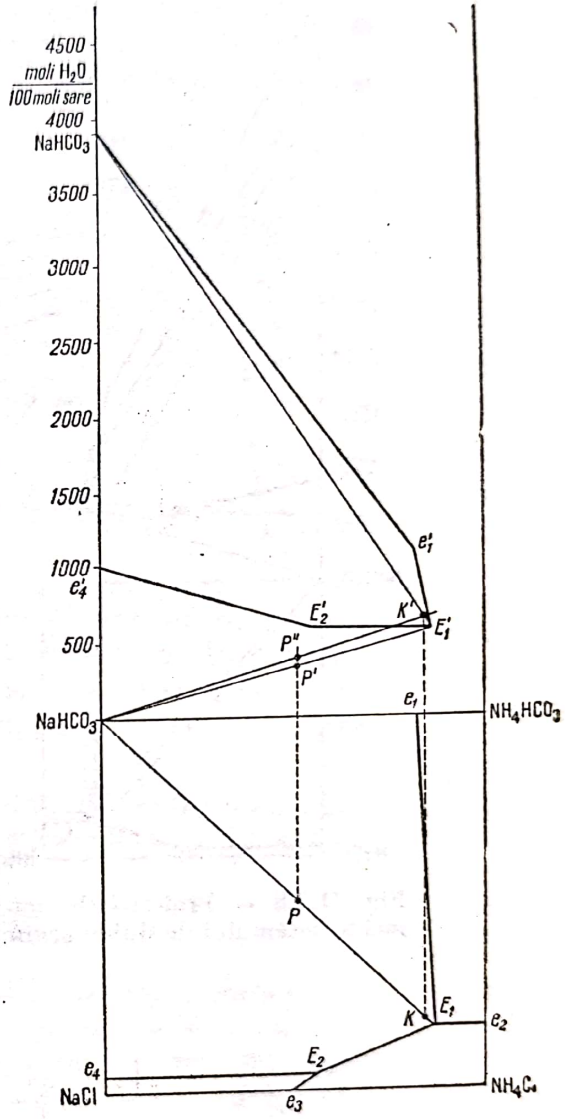


Fig. II.3.7 — Diagrama de calcul în sistemul reprezentat prin ecuația:
$NaCl + NH_4HCO_3 \rightleftarrows NaHCO_3 + NH_4Cl$.

În cazul cînd saramura amoniacală inițială are o cantitate de apă mai mare decît cea corespunzătoare gradului maxim de transformare, punctul figurativ al masei de săruri din soluția inițială se reprezintă tot în P, iar numărul apei din soluție în P''. După efectuarea construcțiilor grafice corespunzătoare se obține punctul figurativ al masei de săruri din soluție la echilibru, K și respectiv numărul apei din soluția la echilibru, K'. Metoda de calcul a gradului de transformare este aceeași ca și în cazul precedent.

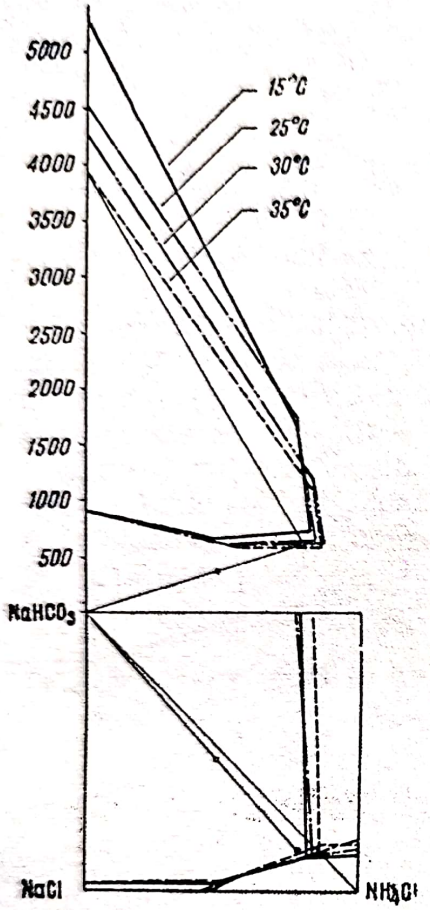


Fig. II.3.8 — Proiecții ale izotermelor sistemului de dublu schimb.

În una din lucrările publicate de C, Calistru și C. Leonte s-au construit cu această metodă diagramele sistemului de dublu schimb pentru temperaturile de 288°, 298°, 303°, 305° și 308° K, în condițiile utilizării saramurii inițiale saturate și a saramurii de sondă. (fig. II.3.8).

În tabelul II.3.1. sînt indicate valorile maxime calculate pentru gradul de transformare al sodiului și amoniacului; în coloana I se dau valorile referitoare la sistemul obținut prin dizolvarea în cantitatea de apă corespunzătoare a clorurii de sodiu și bicarbonatului de amoniu, iar în coloana II valorile referitoare la saramura saturată în clorură de sodiu și amoniac, în care s-a introdus cantitatea de amoniac corespunzătoare unui grad de carbonatare egal cu 200.

Atît din figura II.3.8, cît și din tabelul II.3.1, rezultă că în condițiile menționate, valori maxime ale gradului de transformare se obțin pentru temperatura de 305° K.

Tabelul II.3.1

Temperatura °K	288		298		303		305		308	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
η_{Na}	78,9	78,4	80,9	78,2	83,5	81,5	83,8	81,7	83,0	80,1
η_{NH_4}	85,3	84,6	83,8	81,0	84,3	82,2	83,8	81,5	80,3	77,4
$NaCl/NH_3$	1,08	1,08	1,04	1,04	1,01	1,01	1	1	0,96	0,96

În continuare, pentru cercetarea influenței conentrației inițiale s-au calculat gradele de utilizare ale sodiului la diferite raporte $NaCl/NH_3$, pentru saramura saturată și pentru diluări diferite întîlnite în practica uzinelor

de sodă amoniacală. Rezultatele obținute pentru R = 200 și temperatura de 303°K, sînt indicate în figura II.3.9.

Figura II.3.9, poate servi ca nomogramă în condițiile realizării unui grad de carbonatare de 200.

Cu ajutorul metodelor specificate s-a stabilit dependența gradului de transformare al sodiului de temperatură, concentrația inițială în clorură de sodiu, raportul $NaCl/NH_3$, pentru sistemul de dublu schimb considerat.

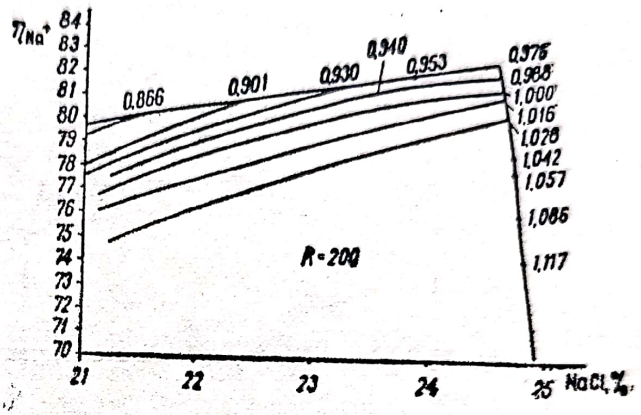


Fig. II.3.9 — Valorile gradului de transformare al sodiului la diferite rapoarte $NaCl/NH_3$ pentru $R = 200$, $T = 303°K$.

Datele obținute prin utilizarea metodei bazată pe reacția de dublu schimb nu pot fi însă totdeauna utilizate pentru calculul echilibrului în reactorul industrial, deoarece chiar la ieșirea suspensiei din reactor gradul de carbonatare nu atinge valoarea de 200, ci valori cuprinse între 180—200 și uneori chiar 155—200.

În aceste condiții s-a elaborat o metodă grafică care preconizează calculul echilibrului în sistemul cu cinci componenți, reprezentat prin ecuația (II.3.26):

$$NaCl + CO_2 + NH_3 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl \qquad (II.3.26)$$

în situația în care raportul $NH_3—CO_2—H_2O$, variază între acela corespunzător carbonatului de amoniu, deci $R = 100$ și acela corespunzător bicarbonatului de amoniu, cînd $R = 200$. Modelul geometric poartă numele de diagrama cubică și rezultă prin suprapunerea diagramelor pătratice obținute pentru valori ale gradului de carbonatare cuprinse între 100 și 200.

Diagramele de calcul reprezintă un ansamblu de două proiecții pentru $R = 100$ și $R = 200$ și o proiecție a diagramei apei, după cum se vede din figura II.3.10.

Din diagramă se obțin valorile compoziției de echilibru a soluției pentru temperatura și gradul de carbonatare dat. În vederea calculului gradului de transformare al sodiului acestea se prelucrează prin metoda indicată anterior. Generalizarea valorilor obținute permite stabilirea influenței gradului de carbonatare asupra gradului de transformare al sodiului.

Scanned with OKEN Scanner

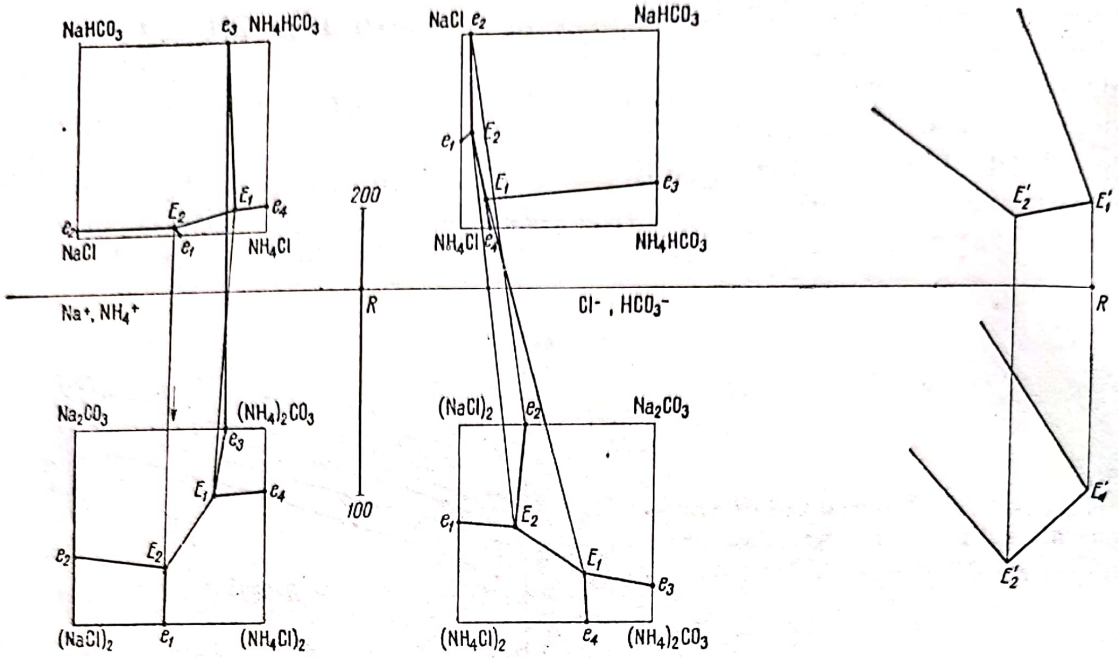


Fig. II.3.10 — Diagramele de calcul pentru sistemul cu cinci componenți.

În figura II.3.11, se indică pentru temperatura de 288°K, variația gradului de transformare al sodiului cu raportul $NaCl/NH_3$ pentru diferite grade de carbonatare, iar în figura II.3.12, dependența gradului de transformare al sodiului funcție de gradul de carbonatare pentru rapoarte $NaCl/NH_3$ constante.

Din figurile menționate se constată că, în vederea obținerii gradului maxim de transformare al sodiului, fiecărui grad de carbonatare îi cores-

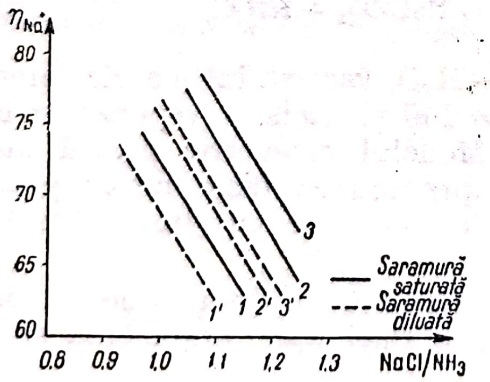


Fig. II.3.11 — Dependența gradului de transformare al sodiului de raportul $NaCl/NH_3$ pentru diferite valori ale mărimii R: 1,1′ — $R = 180$; 2,2′ — $R = 195$; 3,3′ — $R = 200$.

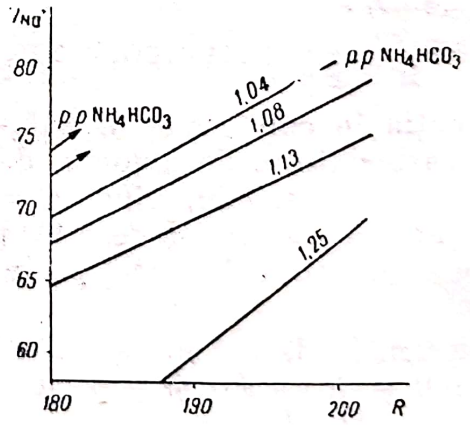


Fig. II.3.12 — Dependența gradului de transformare al sodiului de gradul de carbonatare pentru diferite valori ale raportului $NaCl/NH_3$.

Scanned with OKEN Scanner

punde un anumit raport molar $NaCl/NH_3$. De aici rezultă că nu se poate indica o valoare general valabilă pentru raportul molar $NaCl/NH_3$ şi că aceasta trebuie stabilită în condiţiile concrete ale fiecărei fabrici.

În lucrările efectuate de către C. Calistru şi C. Leonte, pe baza cărora s-au prezentat problemele menţionate s-au calculat gradele de transformare ale sodiului la echilibru, în condiţiile carbonatării saramurii amoniacale saturate şi la diluări diferite. S-a stabilit că, pentru o valoare a gradului de carbonatare de 200, gradul de transformare maxim se realizează la temperatura de 305°K. Calculele grafice pentru grade de carbonatare cuprinse între 180 şi 195 au demonstrat că, în fabricile de sodă amoniacală, compoziţia saramurii amoniacale impusă de necesitatea obţinerii unei valori ridicate a gradului de transformare al sodiului nu are o valoare unică, ci depinde de condiţiile concrete de lucru. Se subliniază că controlul riguros al gradului de carbonatare şi a compoziţiei saramurii amoniacale sînt condiţii esenţiale pentru conducerea procesului.

3.2.3.1.2. Metoda analitică

Prin absorbţia bioxidului de carbon în saramura amoniacală gradul de carbonatare creşte continuu, tinzînd către valoarea 200. Pentru fiecare grad de carbonatare poate exista o compoziţie chimică de echilibru a masei de reacţie. O astfel de compoziţie se poate determina, pentru un interval de valori mai larg ale gradului de carbonatare şi prin intermediul metodelor analitice. Principalele metode analitice, existente în literatură, pentru calculul echilibrului procesului de carbonatare, sînt cele elaborate de Te-Pan-GO şi de I. N. Şokin şi A. G. Soloviova. În continuare se expune metoda analitică propusă de Şokin şi Soloviova.

Se admite că masa de reacţie, conţine, în general substanţele: NaCl, NH_4OH, H_2CO_3, $NH_2\text{-}COONH_4$, NH_4HCO_3, $(NH_4)_2CO_3$, $NaHCO_3$, NH_4Cl şi H_2O. În analizele chimice obişnuite se exprimă compoziţia chimică, nu prin intermediul concentraţiei acestor substanţe, ci ale altor mărimi. Astfel, compoziţia chimică a fazei lichide se exprimă prin concentraţiile următoarelor mărimi: concentraţia clorului total $\left(d^T_{Cl_{[]_l}}\right)$, concentraţia bioxidului de carbon total $\left(d^T_{CO_{2[]_l}}\right)$, titrul direct $\left(d_{d_{[]_l}}\right)$, concentraţia bioxidului de carbon sub forma carbamatului $\left(d^{cm}_{CO_{2[]_l}}\right)$, concentraţia bioxidului de carbon sub forma carbontului $\left(d^{cb}_{CO_{2[]_l}}\right)$, concentraţia bioxidului de carbon sub forma bicarbonatului $\left(d^{bic}_{CO_{2[]_l}}\right)$, concentraţia amoniacului total $\left(d^T_{NH_{3[]_l}}\right)$, a amoniacului legat $\left(d^{leg}_{NH_{3[]_l}}\right)$, a hidroxidului de amoniu $\left(d_{NH_4OH_{[]_l}}\right)$ şi prin gradul de carbonatare (R). Dacă din aceste zece mărimi, se determină trei pe cale experimentală, celelalte şapte pot fi calculate prin intermediul unui sistem format din şapte ecuaţii. Şokin şi Soloviova alcătuiesc sistemul indicat mai jos.

Scanned with OKEN Scanner

1. *Ecuația de definiție a mărimii* R:

$$R = \frac{2d^{leg}_{NH_3[]_l} + d^{T}_{CO_2[]_l}}{d^{T}_{NH_3[]_l}} \qquad (II.3.27)$$

2. *Ecuația de definiție a concentrației bioxidului de carbon total din faza lichidă*:

$$d^{T}_{CO_2[]_l} = d^{cm}_{CO_2[]_l} + d^{cb}_{CO_2[]_l} + 2d^{bic}_{CO_2[]_l}. \qquad (II.3.28)$$

3. *Relația care definește concentrația hidroxidului de amoniu*:

$$d_{NH_4OH[]_l} = d_{d[]_l} - d^{T}_{CO_2[]_l} + d^{bic}_{CO_2[]_l}. \qquad (II.3.29)$$

4. *Ecuația care definește concentrația amoniacului total din faza lichidă*:

$$d^{T}_{NH_3[]_l} = d_{d[]_l} + d^{leg.}_{NH_3[]_l}. \qquad (II.3.30)$$

5. *O ecuație empirică care exprimă dependența de temperatură a constantei de echilibru a reacției de hidroliză*

$$NH_2—COONH_4 + 2H_2O \rightleftarrows NH_4HCO_3 + NH_4OH$$

și anume:

$$\lg K_1 = \lg \frac{d^{bic}_{CO_2[]_l} \, d_{NH_4OH[]_l}}{d^{cm}_{CO_2[]_l}} = -\frac{395}{T} + 1{,}67. \qquad (II.3.31)$$

6. *O ecuație empirică care exprimă dependența de temperatură a unei mărimi* K_3:

$$\lg K_3 = \lg \frac{1}{K_1 K_2} = -\frac{1\,322}{T} + 5{,}29. \qquad (II.3.32)$$

Mărimea K_2 reprezintă constanta de echilibru a reacției:

$$NH_4HCO_3 + NH_4OH \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$

și se exprimă prin relația:

$$K_2 = \frac{d^{cb}_{CO_2[]_l}}{d^{bic}_{CO_2[]_l} \cdot d_{NH_4OH[]_l}}.$$

7. *Ecuația care exprimă variația cu temperatura a produsului de solubilitate a bicarbonatului de sodiu* (PS_{NaHCO_3}):

$$\lg PS_{NaHCO_3} = \lg\left[\left(d^{o}_{NaCl} - d^{leg}_{NH_3[]_l}\right) d^{bic}_{CO_2[]_l}\right] = -\frac{679}{T} + 4{,}87. \qquad \text{(II.3.33)}$$

Pentru determinarea compoziției chimice a fazei gazoase, în echilibru cu faza lichidă, cu un anumit grad de carbonatare, se face apel la alte două ecuații empirice, considerîndu-se simbolul $[CO_2 + NH_3 + H_2O]_g$.
Presiunea de echilibru a amoniacului din această fază poate fi exprimată prin intermediul constantei de echilibru a reacției:

$$NH_2{-}COONH_4 + H_2O \rightleftarrows NH_4HCO_3 + NH_3$$

și anume:

$$K_4 = \frac{d_{NH_3[]_l}\, d^{bic}_{CO_2[]_l}}{d^{cm}_{CO_2[]_l}}.$$

De aici:

$$p_{NH_3} = M\,\frac{d^{cm}_{CO_2[]_l}}{d^{bic}_{CO_2[]_l}}. \qquad \text{(II.3.34)}$$

Ecuația empirică corespunzătoare este de forma:

$$\lg M = -\frac{2064}{T} + 7{,}39.$$

Presiunea de echilibru a bioxidului de carbon se exprimă, similar cu aceea a amoniacului, făcînd apel la constanta de echilibru a reacțiilor:

$$NH_4HCO_3 + NHOH \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$

și

$$CO_2 + OH^- \rightleftarrows HCO_3^-$$

Constantele de echilibru ale acestor ecuații se scriu astfel:

$$K_5 = \frac{d^{cb}_{CO_2[]_l}}{d^{bic}_{CO_2[]_l} \cdot d_{OH^-[]_l}};$$

$$K_6 = \frac{d^{bic}_{CO_2[]_l}}{d_{CO_2[]_l} \cdot d_{OH^-[]_l}}.$$

De aici :

$$p_{CO_2} = N \frac{\left(d^{bic}_{CO_2[]_l}\right)^2}{d^{cb}_{CO_2[]_l}} \qquad (II.3.35)$$

Ecuaţia empirică are de această dată forma :

$$\lg N = -\frac{1248}{T} + 4{,}24.$$

Presiunea parţială de echilibru a apei poate fi corelată cu suficientă exactitate prin intermediul relaţiei care reprezintă legea lui R a o u l t.

Pentru orice grad de carbonatare se poate calcula, prin intermediul relaţiilor date mai sus, compoziţia fazelor lichidă şi gazoasă la echilibru. Compoziţia fazei gazoase la ieşirea din reactorul în care are loc procesul este, firește, legată şi ea de conţinutul de bioxid de carbon din soluţie şi de forma sub care acesta este legat de amoniac, deci de gradul de carbonatare.

Gradul de transformare al sodiului reprezintă unul din indicatorii principali ai eficienţei economice a liniei de sodă calcinată. Din această cauză cunoaşterea mărimilor de echilibru corespunzătoare au o deosebită importanţă pentru conducerea procesului.

3.2.4. Cinetica procesului de carbonatare

3.2.4.1 Modele macrocinetice probabile

În conformitate cu metodica modelării macrocinetice a procesului tip dizolvare-reacţie-formare şi creştere de germeni, dacă

$$r_{(ch+fg)} \ll r_{am}, \qquad (a)$$

se formează amestecul molecular al componentelor NH_4HCO_3 şi NaCl în fază lichidă, ca fază intermediară cu concentraţii spaţiale constante. Reacţia II.3.6. are loc în fiecare punct macroscopic şi se poate termina, dacă viteza de formare a germenilor este mică, înainte de atingerea suprasaturaţiei critice. Aşa dar, procesul va avea loc în trei etape ; altfel procesul se desfăşoară în numai două etape.

Dacă :

$$r_{(ch+fg)} \gg r_{am}, \qquad (b)$$

şi viteza proceselor din şirul (*1*), conform schemei din figura II.3.5 este mai mică decît a transferului NaCl prin faza lichidă, este posibil ca după dizolvare să pătrundă carbamatul în întreaga fază lichidă şi să formeze o fază cu aceeaşi concentraţie spaţială. În fiecare punct macroscopic al acestei faze are loc reacţia (II.3.5) cu formarea NH_4HCO_3, urmată de reacţia (II.3.6)

cu formarea $NaHCO_3$ şi NH_4Cl. În cazul cînd viteza de formare a germenilor este mai mică se formează soluţii cu suprasaturaţie mare în $NaHCO_3$ şi invers. Această situaţie poate avea loc numai dacă reacţia (II.3.5.) are cea mai mică viteză dintre procesele din şirul (*1*). Dacă însă un proces elementar din faza gazoasă, inclusiv cele care alcătuiesc procesul notat cu P_1, are viteza cea mai mică, atunci reacţia (II.3.5.) va avea loc la suprafaţa de contact dintre faze. În aceste condiţii, formarea germenilor are loc pe această suprafaţă sau în interiorul fazei lichide, în funcţie de viteza transferului NH_4HCO_3 şi de viteza reacţiei (II.3.6.). Deoarece vaporii de apă pot trece în faza gazoasă este posibil ca, în condiţiile menţionate, reacţia (II.3.5.) să aibă loc şi în faza gazoasă. De această dată, reacţia va fi urmată de transferul NH_4HCO_3 prin faza gazoasă şi dizolvarea acestui component.

Reacţia (II.3.6.) este o reacţie ionică şi ca urmare, se desfăşoară obişnuit cu o viteză mare. Din această cauză, este puţin probabil cazul (*a*). De aceea, se poate admite că procesul de carbonatare se desfăşoară frecvent conform cazului (*b*). În cadrul acestui caz este de asemenea puţin probabil ca procesul de transfer NaCl din şirul (*2*) să joace un rol important şi de aceea, poate fi neglijat. Procesul de carbonatare poate fi descris, aşa dar, după unul din procesele elementare care alcătuiesc şirul (*1*) ; se poate admite ca foarte probabilă desfăşurarea procesului după un model macrocinetic proces de transformare sau proces de transfer din şirul (*1*) ; firește că este posibilă şi desfăşurarea după modele combinate.

Datele practice arată că la contactul dintre saramura amoniacală şi gazele cu bioxid de carbon, amoniacul trece repede din faza lichidă în cea gazoasă ; gradul de saturaţie al fazei gazoase este apropiat celui corespunzător echilibrului, respectiv valorii presiunii parţiale de echilibru a amoniacului deasupra soluţiei cu compoziţia şi temperatura date. Pe aceste baze, se poate presupune că viteza întregului proces global notat cu P_1 este mare şi că influenţa lui poate fi în mare măsură neglijată. Dintre procesele elementare din şirul (*1*) au probabil, cea mai mare influenţă cele notate cu $T_{NH_2-COONH_4}$, $D_{NH_2-COONH_4}$ şi reacţia (II.3.5.).

Ţinînd seama de cele de mai sus, se poate în final admite că cele mai probabile modele macrocinetice simple sînt : modelul macrocinetic reacţia de hidroliză a carbamatului în faza lichidă, modelul macrocinetic dizolvare carbamat şi modelul macrocinetic transfer carbamat prin faza gazoasă.

Procesul de carbonatare aparţinînd tipului dizolvare-reacţie-formare şi creştere de germeni se desfăşoară în etape. În prima etapă se formează suprasaturaţia în produsul care se separă ca fază nouă, adică, în particulele corespunzătoare produsului $NaHCO_3$. Cu cît viteza reacţiei (II.3.6.) este mai mare, în raport cu viteza de formare a germenilor, cu atît suprasaturaţia critică este mai mare. La suprasaturaţia critică mare se formează firește un număr mare de germeni şi respectiv cristale mici. Specificul procesului de carbonatare constă în faptul că în faza lichidă se poate acumula, la o viteză mică a reacţiei (II.3.5.) o cantitate mare de carbamat. După ce începe cristalizarea, viteza de consum a carbamatului în reacţia (II.3.5.) este egală

Scanned with OKEN Scanner

cu viteza de formare şi creştere a germenilor de $NaHCO_3$. Se poate, aşa dar, vorbi de o acumulare a suprasaturaţiei şi la acumularea carbamatului. Mărimea $C_{cm[]_l}$ variază în timp ca şi $C_{NaHCO_3[]_l}$. Desfăşurarea procesului după modelul macrocinetic reacţie (II.3.5.) poate duce, aşa dar, la formarea soluţiilor cu suprasaturaţie critică mare şi ca urmare, la separarea de cristale mici. Mărimea granulelor solide finale are însă o mare importanţă pentru separarea lor din soluţia mamă, pentru spălarea şi calcinarea lor. Practica arată necesitatea obţinerii de granule mari, uniforme după dimensiuni, uşor filtrabile şi uşor de spălat.

Desfăşurarea procesului după modelul macrocinetic reacţie de hidroliză în faza lichidă este posibilă, mai ales, în condiţiile iniţiale, la contactul dintre fazele reactant cu concentraţii ridicate în CO_2 şi NH_3; procesele elementare din faza gazoasă se vor desfăşura în această situaţie cu viteze mari. Se poate evita o astfel de desfăşurare sau micşora rolul ei negativ, prin folosirea contracurentului şi desfăşurarea separată a procesului pînă în imediata apropiere a începutului cristalizării. Această etapă se desfăşoară astăzi la scară industrială sub numele de proces de precarbonatare.

Desfăşurarea procesului după modelul macrocinetic dizolvare sau transfer carbamat prin faza gazoasă, duce la apariţia în paralel a hidrolizei carbamatului şi în faza gazoasă, urmată de dizolvarea şi pătrunderea directă în faza lichidă a componentului NH_4HCO_3. În aceste condiţii probabil nu mai poate avea loc o acumulare prea mare a carbamatului şi ca urmare, nici suprasaturaţia critică nu poate atinge valori mari. Se crează astfel condiţii pentru obţinerea unor granule solide de calitatea necesară.

3.2.4.2. Date cinetice existente în literatură

Mecanismul macrocinetic al procesului de carbonatare a saramurii amoniacale este, cum s-a arătat, extrem de complex. Din această cauză este încă necesară continuarea cercetării cinetice a acestui proces, pentru obţinerea de date cît mai precise asupra modelării şi descrierii matematice.

Cercetări exprimentale destul de numeroase au confirmat teoria carbamatică; trecerea directă a bioxidului de carbon în faza lichidă este practic neglijabilă în procesul de carbonatare a saramurii amoniacale. De asemenea s-a confirmat faptul că hidroliza carbamatului are loc în faza lichidă şi că această reacţie nu poate avea loc în faza gazoasă.

După contactul dintre cele două faze reactant, are loc formarea carbamatului şi hidroliza acestuia în faza lichidă; se formează soluţia saturată şi suprasaturată în $NaHCO_3$. După atingerea suprasaturaţiei critice reacţia continuă în general, la suprasaturaţie practic constantă. Se poate conduce procesul aşa încît valoarea acestei suprasaturaţii să fie relativ mică şi de aceea, etapa lichidării suprasaturaţiei să fie neglijabilă.

Pe baza cercetărilor experimentale cinetice efectuate pînă în prezent, se poate afirma că nu sînt practic realizabile condiţiile corespunzătoare cazului $r_{(ch+fg)} \ll r_{am}$. De asemenea, în condiţii apropiate de cele industriale,

Scanned with OKEN Scanner

viteza de formare a germenilor tri şi bidimensionali, ca şi viteza de transfer a produsului $NaHCO_3$ către feţele cristalelor, s-au dovedit a fi relativ mari. Nu se cunosc condiţiile în care procesul de carbonatare ar putea să fie determinat de viteza acestor procese elementare.

A. P. Belopolski şi G. I. Mikulin stabilesc că, în condiţiile hidrodinamice corespunzătoare talerului cu barbotare, viteza procesului, exprimată ca viteza de absorbţie a bioxidului de carbon, este determinată de rezistenţa prin faza lichidă. Pe baza datelor obţinute de aceşti autori se poate afirma că, în condiţiile existente astăzi la scară industrială, procesul carbonatării saramurii amoniacale se desfăşoară aşa încît corespunde condiţiei generale $r_{am} \approx r_{ch}$, discutată în cadrul procesului tip dizolvare-reacţie. În procesul de carbonatare, viteza reacţiei chimice reversibile de hidroliză a carbamatului este apropiată de viteza globală a proceselor care stabilesc sosirea carbamatului în faza lichidă şi formarea unui amestec molecular cu apa. Concentraţia spaţială a carbamatului în faza lichidă este variabilă. Ecuaţia cinetică a procesului, de tipul ecuaţiei (I.4.35), indicată în cadrul ingineriei proceselor chimice, are forma simplificată:

$$-q_{CO_2} = K_r K_{T\square_l} \cdot (P_{CO_2} - P^e_{CO_2}). \qquad \text{(II.3.36)}$$

K_r, $K_{T\square_l}$ reprezintă coeficientul chimic şi coeficientul fizic de absorbţie pentru faza lichidă, care include şi coeficientul Henry; $P^e_{CO_2}$ — presiunea parţială de echilibru a bioxidului de carbon deasupra soluţiei cu un grad de carbonatare dat, în condiţiile echilibrului $CO_2 + NH_3 \rightleftarrows NH_2 - COOH$, chiar dacă echilibrul $NH_2COOH + H_2O \rightleftarrows NH_4HCO_3$ nu este atins.

În condiţiile hidrodinamice, care asigură o turbulenţă ridicată a fazei lichide, s-a constatat creşterea rolului reacţiei de hidroliză desfăşurată la suprafaţa de contact gaz-lichid, ca şi a procesului elementar de dizolvare a carbamatului. În general, viteza procesului de carbonatare creşte la folosirea regimului cu spumă, la folosirea barbotării într-un reactor cu agitare şi la o turaţie foarte mare. În figura II.3.13 este trasată pe diagrama concentraţie timp, curba variaţiei carbamatului într-un proces de carbonatare, realizat de Z. V. Dolganova şi colaboratori în condiţiile unei agitări intense însoţită de formarea unei emulsii. Curba (2), care reprezintă variaţia bicarbonatului, indică legătura directă dintre carbamat (curba 1) şi bicarbonatul format.

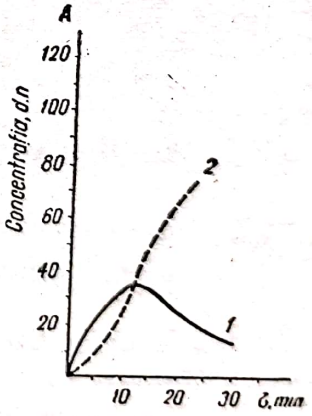


Fig. II.3.13 — Diagrama concentraţie — timp (după Z. V. Dolganova).

S-a constatat experimental, că în condiţii hidrodinamice obişnuite, procesul din faza lichidă are vitezele cele mai mici. În aceste condiţii vitezele P_1 fiind mari, procesul de dizolvare decurge la echilibru. Aceasta înseamnă că $NH_2-COONH_4$ trece în toată faza lichidă şi că unei compoziţii a fazei lichide îi corespunde o compoziţie de echilibru a fazei gazoase.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se introduce în sistem o anumită cantitate de CO_2, aceasta trece în fază lichidă şi se obţin final fazele în echilibru :

$$[NH_2COONH_4 + NH_4HCO_3 + (NH_4)_2CO_3 + NH_4OH + H_2O]_l \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows [CO_2 + NH_3 + H_2O]_g$$

După contactul $g - 1$, P'_{CO_2} deasupra soluţiei creşte deoarece se măreşte R ; în acelaşi timp P_{CO_2} scade deoarece trece în fază lichidă. La un moment oarecare se obţine egalitatea :

$$P_{CO_2} = P'_{CO_2}$$

Acest moment marchează valoarea maximă $C_{NH_2-COONH_4}$ deoarece, mai departe, CO_2 intră în faza lichidă numai în măsura în care carbamatul hidrolizează. $C_{NH_2-COONH_4}$ nu rămîne constantă deoarece P'_{CO_2} creşte şi deci carbamatul hidrolizează mai mult decît se formează şi $C_{NH_2-COONH_4}$ scade. Viteza procesului este viteza de hidroliză. În acest timp continuă formarea NH_4HCO_3 ; $(C_{NH_2-COONH_4})_{max}$ este funcţie de $n^0_{CO_2}/n^0_{NH_3}$ şi n^0_{NaCl}. Aceiaşi autori consideră că viteza procesului de formare a bicarbonatului, în condiţiile experimentale specificate, poate fi exprimată prin intermediul ecuaţiei cinetice a reacţiei de hidroliză a carbamatului, care se desfăşoară la suprafaţa de contact dintre faze :

$$\frac{dC_{CO_2bic}}{d\tau} = K \cdot S \cdot C_{CO_2cm}. \qquad (II.3.37)$$

C_{CO_2bic}, C_{CO_2cm} reprezintă concentraţia bicarbonatului şi carbamatului, iar S suprafaţa de contact dintre faza gazoasă şi lichidă.

Datele cinetice existente astăzi în literatură permit construcţia instalaţiilor de laborator şi eventual a celor pilot, în vederea cercetărilor pentru determinarea valorilor numerice ale coeficienţilor, necesare pentru analiza procesului şi pentru proiectare.

3.2.5. Analiza procesului de carbonatare

3.2.5.1. Reactoare folosite pentru realizarea procesului de carbonatare a saramurii amoniacale

În liniile obişnuite, construite conform procedeului S o l v a y, carbonatarea saramurii amoniacale se realizează în coloane de carbonatare, reactoare în care au loc succesiv procesul de carbonatare propriu zis şi apoi procesul de precarbonatare. Procesul din urmă implică spălarea coloanei, respectiv dizolvarea cristalelor de carbonat acid de sodiu depuse în interiorul reactorului. Coloana de carbonatare este un turn înalt, format dintr-o serie de

secţiuni cilindrice, construite din fontă. Fiecare secţiune este limitată în interior, de funduri de separare sau pasete, care împart interiorul coloanei într-o serie de elemente sau compartimente.

În construcţia iniţială a coloanei, răcită prin stropire exterioară cu apă, compartimentele nu erau diferenţiate. Mai tîrziu, introducîndu-se răcirea interioară, coloana s-a construit din compartimente fără şi compartimente cu răcire. Dimensiunile compartimentului, numărul compartimentelor şi forma pasetelor s-au modificat în timp. La sfîrşitul secolului al XIX-lea, cel mai răspîndit tip de coloană era acela cu un diametru de 1 300 mm, o înălţime de 19 m, şi cu 21 de elemente, din care 7 erau compartimente de răcire. La începutul secolului al XX-lea se răspîndeşte o coloană de tip nou, cu un diametru de 1 800 mm, o înălţime de 21,7 m şi cu 33 de elemente, din care tot 7 erau elemente de răcire. Această coloană avea o productivitate de 50—60 t. sodă în 24 ore. În ultimii ani s-au construit în special, două tipuri de coloane. Primul tip îl constituie coloana cu un diametru de 2 300 mm şi o înălţime de 23,1 m. O astfel de coloană are 36 de elemente, din care 7 sînt cele de răcire şi o productivitate de 70—90 t sodă în 24 ore. Cel de al doilea tip, reprezentat în figura II.3.14, este coloana cu un diametru de 2 680 mm, o înălţime de 26 m şi 37 elemente, din care 27 simple şi 10 de răcire. Productivitatea unei astfel de coloane este obişnuit de 160 t — 200 t sodă în 24 ore.

Forma pasetei s-a modificat în timp. La început, paseta sau talerul coloanei de carbonatare era format dintr-o placă cu o deschidere centrală. Deasupra acestei plăci, sprijinită pe un sistem de picioare metalice, se afla o sită metalică de forma unei calote sferice, care ocupa întreaga secţiune a coloanei, fără ca totuşi să atingă pereţii. Marginile sitei erau dantelate. Găurile calotei sferice şi zimţii acesteia aveau scopul de a asigura un amestec cît mai intim între gaz şi lichid. Dantelarea are şi scopul de a permite cristalelor să treacă pe lîngă pereţi, ca apoi, alunecînd, să treacă prin orificiul central în compartimentul de jos.

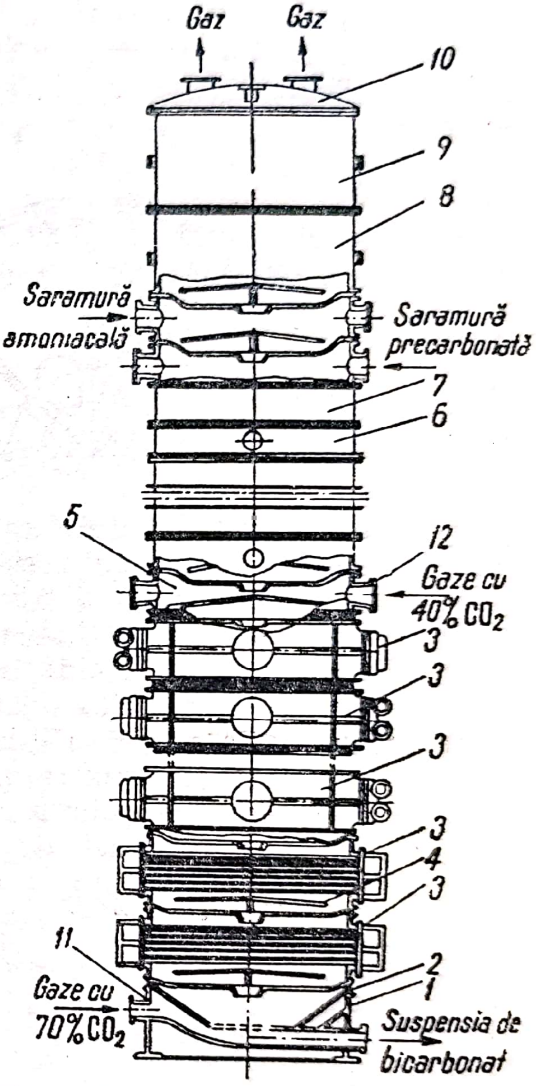
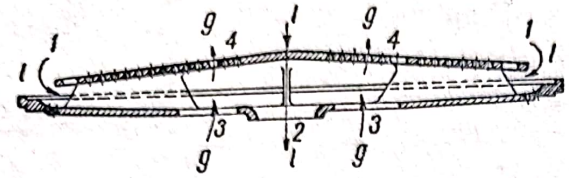


Fig. II.3.14 — Coloană de carbonatare

1 — inel de bază; *2* — inel-paseta; *3* — compartimente de răcire; *4* — pasetă; *5,6* — inele cu vizor; *7* — inel simplu; *8* — inel cu gură de vizitare; *9* — inel cu racorduri pentru indicatoare de nivel; *10* — capac; *11* — ştuţ pentru admisia gazelor cu 40% CO_2.

Scanned with OKEN Scanner

În figura II.3.15 este reprezentat un taler de construcție modernă. Partea superioară este de asemenea, prevăzută cu orificii numeroase. Partea inferioară este prevăzută cu o deschidere centrală, în jurul căreia există încă alte opt deschideri suplimentare. Lichidul se scurge prin deschiderea centrală și cade



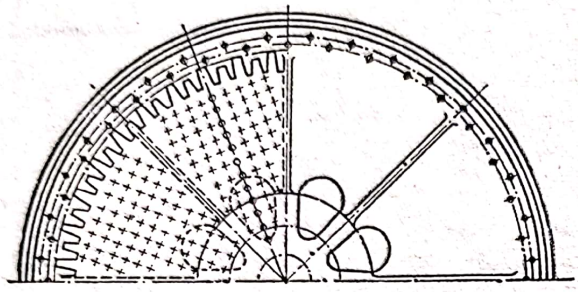


Fig. II.3.15 — Talerul coloanei de carbonatare.
1 — intrare lichid; *2* — ieșire lichid; *3* — intrare gaz *4* — ieșire gaz.

pe centrul clopotului talerului inferior. De la centru, lichidul se scurge către marginile clopotului și de aici către deschiderea centrală. Gazul circulînd în contracurent, pătrunde în taler prin cele opt deschideri plasate în jurul celei centrale, barbotează prin lichid și iese prin orificiile părții superioare. Cantitatea de lichid care se poate scurge totuși prin aceste orificii este mică. Cristalele se mișcă odată cu lichidul. Această formă a talerului permite o alunecare ușoară a cristalelor, dintr-un compartiment în altul și totodată, permite o repartizare mai uniformă a bulelor de gaz în lichidul din coloană.

Răcirea se realizează în compartimentele de răcire, situate către partea de jos a coloanei, după sistemul numit tip Cogswell. Acesta constă dintr-un mare număr de țevi de fontă orizontale așezate sub forma unui

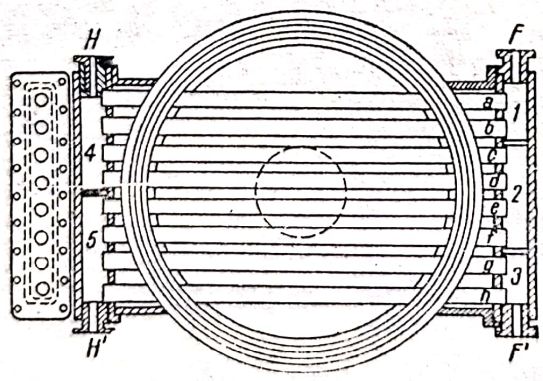


Fig. II.3.16 — Sistemul de răcire.
F — *H* secțiuni de intrare; *F'* — *H'* secțiunile de ieșire; *1,2,3,4,5* — spații colectoare; *a,b,c,d,e,f,g,h* — țevi de răcire.

fascicul dreptunghiular între două compartimente ale coloanei. Țevile au, de exemplu, un diametru exterior de 50 mm, un diametru interior de 33 mm și lungimea de 2,7 m. În conformitate cu figura II.3.16, se introduce lichidul de răcire prin conducta *F* în spațiul (*1*). Lichidul de răcire poate fi format

Scanned with OKEN Scanner

din apă de rîu, apă de izvor, sau chiar din saramură de la salină. Din spaţiul (*1*) lichidul trece, prin ţevile *a* şi *b*, în spaţiul (*4*) de unde, prin ţevile *c* şi *d* în spaţiul (*2*) şi prin *e* şi *f* în spaţiul (*5*) şi, în sfîrşit, prin *g* şi *h* în spaţiul (*3*). Din acest ultim spaţiu lichidul iese prin conducta *F'* şi printr-o conductă de legătură este trimis în compartimentul alăturat sau, eventual, direct în compartimente mai depărtate. Circulaţia agentului de răcire de la compartiment la compartiment poate varia. De cele mai multe ori agentul de răcire circulă în două curente paralele de jos în sus ; un curent trece prin compartimentele de răcire cu numere pare şi celălalt prin cele impare.

Coloana este prevăzută, conform figurii II.3.14, cu intrări pentru saramură şi gaze şi ieşiri pentru suspensie şi gazele epuizate. Gura de evacuare a suspensiei este aşezată lîngă fund, diametral opusă intrării gazului concentrat. O coloană lucrează ca reactor pentru carbonatare aproximativ 72—80 ore, după care urmează spălarea.

3.2.5.2. Funcţionarea reactorului pentru realizarea precarbonatării

Datele cinetice au indicat necesitatea realizării procesului de carbonatare în două etape succesive: precarbonatarea şi carbonatarea propriu-zisă. Carbonatarea saramurii amoniacale la scară industrială se realizează astăzi prin intermediul acestor etape. În etapa de carbonatare propriu-zisă are loc cristalizarea bicarbonatului de sodiu. Acesta din urmă se depune parţial pe pereţi şi pe părţile componente ale talerului şi dispozitivului de răcire, determinînd încrustarea coloanei. După 4—5 zile de funcţionare coloana este încrustată şi trebuie spălată. Dezincrustarea se făcea în trecut prin spălarea coloanei cu apă caldă şi vapori de apă. Astăzi această operaţie se efectuează simultan cu precarbonatarea.

Pe baza celor de mai sus rezultă că procesul de precarbonatare al saramurii amoniacale se realizează la scară industrială, în principal, în acelaşi reactor ca şi carbonatarea propriu-zisă, însă după încrustarea acestuia. Operaţia principală trebuie considerată dezincrustarea şi, ca urmare, precarbonatarea poate fi continuată şi într-un alt reactor. Astfel, în multe linii contemporane, precarbonatarea continuă şi se termină într-un reactor, care funcţionează şi ca spălător al gazelor ce rezultă în carbonatarea propriu-zisă. În acest mod se pot cerceta şi realiza condiţiile optime pentru dezincrustare şi în acelaşi timp, se poate asigura compoziţia optimă a fazei reactant lichide pentru efectuarea procesului de carbonatare propriu-zisă.

Pentru realizarea dezincrustării coloanei de carbonatare şi respectiv a precarbonatării, se introduce pe la partea superioară saramura amoniacală şi în contracurent gaze obţinute în cuptoarele de calcinare a calcarului. Compoziţia saramurii amoniacale se determină pe baza datelor de echilibru, urmărindu-se obţinerea unui grad cît mai ridicat de transformare al sodiului. Într-un astfel de calcul trebuie să se ţină seama şi de cantităţile de amoniac antrenate de gaze în coloana de precarbonatare, ca şi în coloana de pre-

cipitare. Se poate considera, pentru exemplificare, următoarea compoziție: 260 g NaCl/l, 80 g NH_3(*liber*)/l, 49g CO_2/l și 2*g* NH_3 (*legat*)/l. Temperatura acestei faze este de 300—303 °K. Compoziția și temperatura fazei gazoase sînt cele corespunzătoare gazului din cuptoarele de var purificate și răcite.

În coloana de carbonatare au loc, alături de reacțiile cunoscute ale procesului de carbonatare în etapa care precede cristalizarea și reacții specifice procesului de dizolvare a bicarbonatului de sodiu solid. Reacția principală specifică este redată prin ecuația:

$$2NaHCO_3 + 2NH_4OH = Na_2CO_3 + (NH_4)_2CO_3 + 2H_2O$$

Datele cinetice asupra procesului de dizolvare a bicarbonatului de sodiu arată că viteza acestui proces scade cu creșterea gradului de carbonatare și crește cu mărirea temperaturii. Pentru a realiza o temperatură cît mai ridicată se poate opri complet răcirea coloanei de carbonatare și, la regimul termic obținut, se alege un grad final de carbonatare care să asigure o viteză medie satisfăcătoare a procesului de dizolvare. În cazul cînd acest grad de carbonatare este mult diferit de cel necesar realizării procesului de carbonatare propriu-zis, procesul de carbonatare se va continua într-un reactor diferit. La realizarea carbonatării numai simultan cu dezincrustarea se ajunge, în instalațiile contemporane corespunzătoare, la un grad final de carbonatare de aproximativ 60 și la o temperatură de 312—315 °K. În cazul efectuării precarbonatării în două reactoare se ajunge, la ieșirea din coloana de carbonatare la un grad de carbonatare de 51—52 și de aproximativ 80 la ieșirea din reactorul spălător al gazelor de la carbonatarea propriu-zisă. Temperatura fazei lichide finale ajunge la 315—320 °K.

Se poate admite că realizarea procesului de precarbonatare în două reactoare are cea mai mare eficiență. În primul reactor se mențin condițiile optime pentru dezincrustare, iar în cel de al doilea, se realizează un grad de carbonatare apropiat de cel corespunzător începutului cristalizării bicarbonatului de sodiu. Faza lichidă care rezultă la precarbonatare se introduce în coloana de carbonatare, pentru continuarea carbonatării și cristalizarea bicarbonatului de sodiu. Temperatura acestei faze lichide este determinată de realizarea procesului de carbonatare propriu-zis și de aceea, asigurarea unei astfel de temperaturi poate fi realizată prin intermediul unui schimbător special de căldură, prin care trece saramura amoniacală precarbonatată.

3.2.5.3. Funcționarea reactorului pentru realizarea carbonatării propriu-zise

De această dată se introduce în coloana de carbonatare saramura amoniacală precarbonatată. Nivelul lichidului atinge, ca și în cazul dezincrustării, o înălțime de 20 m la o coloană de 23 m înălțime. Această coloană de lichid este străbătută de gazele cu bioxid de carbon. Presiunea gazului la intrarea în coloană este determinată de înălțimea coloanei de lichid. Regimul de

Scanned with OKEN Scanner

funcţionare al coloanei de precipitare, s-a perfecţionat continuu. S-au acumulat un număr destul de mare de date cinetice, obţinute şi direct, pe baza practicii industriale. Astfel de date, alături de cele obţinute la scară de laborator, au permis îmbunătăţiri destul de însemnate ale procesului de carbonatare propriu-zisă, în vederea creşterii calităţii cristalelor de bicarbonat de sodiu, a măririi gradului de transformare al sodiului şi productivităţii reactorului.

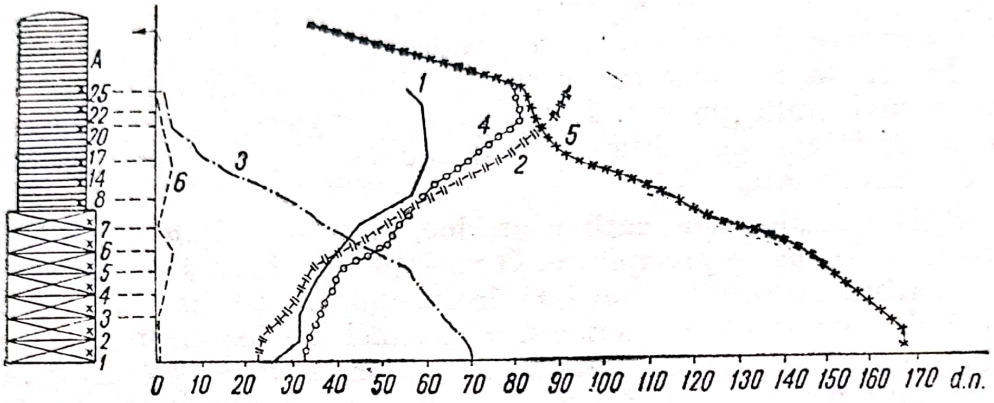


Fig. II.3.17 — Regimul *I* de funcţionare al unei coloane de precipitare.

1 — variaţia temperaturii; *2* — concentraţia amoniacului liber şi semilegat; *3* — concentraţia amoniacului legat; *4* — concentraţia bioxidului de carbon total din soluţie; *5* — concentraţia CO_2 total absorbit; *6* — suprasaturaţia; *1* — *25* — numărul compartimentelor coloanei.

În figura II.3.17 şi II.3.18, sînt reprezentate pentru exemplificare, după R. Goldstein, variaţiile temperaturii (curba *1*), a concentraţiei amoniacului liber şi semilegat (curba *2*), a concentraţiei amoniacului legat (curba *3*), a concentraţiei bioxidului de carbon total din soluţie (curba *4*), a concentraţiei bioxidului de carbon total absorbit (curba *5*) şi a suprasaturaţiei (curba *6*) la două regimuri de funcţionare a unei coloane industriale

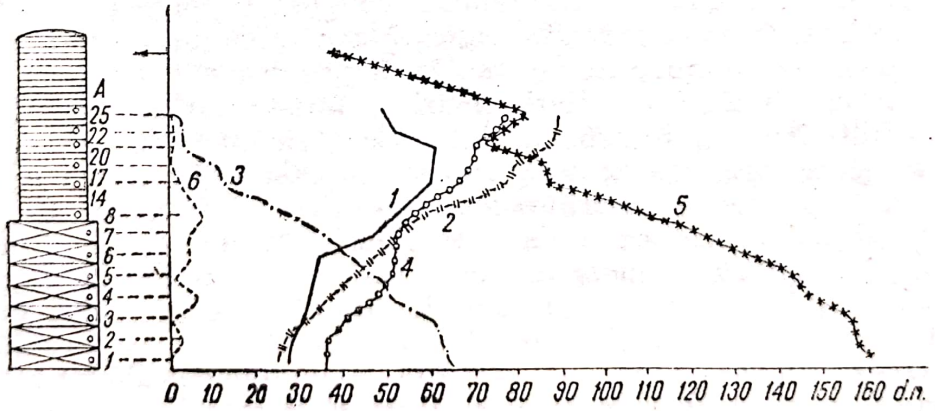


Fig. II.3.18 — Regimul *II* de funcţionare al unei coloane de precipitare.

1 — variaţia temperaturii; *2* — concentraţia amoniacului liber şi semilegat; *3* — concentraţia amoniacului legat; *4* — concentraţia bioxidului de carbon total din soluţie; *5* — concentraţia bioxidului de carbon total absorbit; *6* — suprasaturaţia; *1* — *25* — numărul compartimentelor coloanei.

Scanned with OKEN Scanner

de precipitare. În ordonată se notează numărul compartimentului coloanei şi în abscisă concentraţiile în diviziuni normale şi temperatura în grade absolute. Cu excepţia curbei *5*, care indică variaţia de după intrarea fazei lichide în coloană, toate celelalte curbe arată variaţiile parametrilor respectivi după începerea cristalizării bicarbonatului de sodiu. Cele două regimuri de funcţionare duc, în principal, la valori deosebite ale suprasaturaţiei. În primul regim de funcţionare suprasaturaţia atinge o valoare maximă nu mai mare de 4—5 *d.n.*; valorile maxime se constată numai în două puncte şi anume în compartimentul care urmează după atingerea temperaturii maxime şi în cel care corespunde începutului compartimentelor de răcire. În cel de al doilea regim suprasaturaţia atinge valori maxime mai mari şi în mai multe puncte. Din această cauză acest ultim regim duce la obţinerea cristalelor de calitate inferioară, faţă de cei obţinuţi în primul regim de funcţionare.

Absorbţia bioxidului de carbon are loc, în conformitate cu aliura curbei *5*, în toată coloana de precipitare. O variaţie mai bruscă a cantităţii bioxidului de carbon absorbit se constată la începutul cristalizării. La deplasarea fazei lichide către partea inferioară a coloanei are loc creşterea continuă a gradului de carbonatare, de la o valoare apropiată de aceea corespunzătoare atingerii începutului cristalizării pînă la o valoare care tinde către 200. După începutul cristalizării, care are loc la o distanţă relativ mică de la partea superioară a coloanei, creşte concentraţia amoniacului legat şi scade titrul direct şi concentraţia bioxidului de carbon din soluţie. Temperatura fazei lichide creşte imediat, la deplasarea acestei faze către partea inferioară a coloanei, datorită absorbţiei bioxidului de carbon şi ca urmare, continuării procesului exoterm de carbonatare. Folosirea agentului de răcire în compartimentele de răcire determină trecerea temperaturii printr-un maxim după care scade continuu pînă la ieşirea din coloană. Temperatura maximă se atinge în zona caldă, datorită faptului că faza lichidă este răcită direct de către gazele reci, care urcă din regiunea compartimentelor răcite.

Temperatura maximă are, la un anumit regim staţionar de funcţionare, o valoare optimă. O valoare relativ ridicată a maximului, o creştere şi o scădere uniformă a temperaturii, duc la suprasaturaţii mici, la formarea germenilor cu dimensiuni relativ mari şi într-un număr suficient, ca la creşterea ulterioară a bicarbonatului format să aibă loc numai creşterea cristalelor şi nu formarea de noi germeni. În acest regim termic se formează cristale de calitatea necesară pentru prelucrarea acestora. După datele practicii fabricilor existente temperatura maximă nu trebuie să depăşească 333—335 °K. Această valoare impune saramurii amoniacale precarbonatate o temperatură de intrare de aproximativ 308—313 °K şi, pentru a asigura o anumită viteză de absorbţie a bioxidului de carbon în zona caldă, ieşirea fazei gazoase din coloană cu 10—12 % CO_2. Schimbul de căldură în zona rece a coloanei trebuie făcut în aşa fel, încît să asigure scăderea ritmică a temperaturii fazei lichide.

În coloana de precipitare se obţin în final granule formate dintr-un număr destul de mare de monocristale. În figura II.3.19 sînt indicate formele ca-

racteristice ale cristalelor şi granulelor de bicarbonat, de sodiu, formate în coloana de precipitare.

La o funcţionare normală a colonei de precipitare, granulele trebuie să aibă la ieşire 90—100 μ. La astfel de dimensiuni se ajunge, în bună mă-

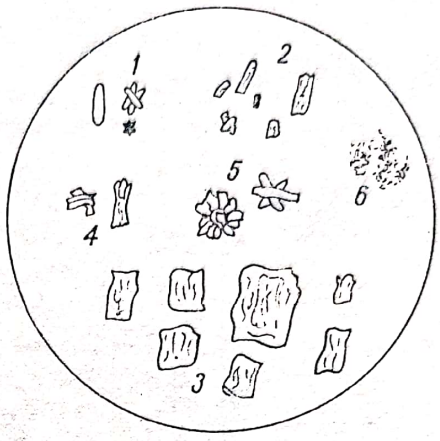


Fig. II.3.19 — Formele cristalelor şi granulelor de bicarbonat de sodiu

1 — cristale filiforme cu ambele capete ascuţite; *2* — cristale prismatice cu vîrfuri neascuţite; *3* — granule de formă prismatică; *4* — granule de forma unor snopi; *5* — grănule în formă de stea; *6* — cristale mărunte sub formă de ace.

sură, datorită concreşterii, respectiv aglomerării monocristalelor. Formarea granulelor este de aceea funcţie şi de intensitatea de amestecare a fazei, lichide. Cu cît amestecarea este mai mare în partea inferioară a colonei cu atît posibilitatea de alipire a monocristalelor este mai mică. Pentru a evita o amestecare prea intensă în această zonă a colonei, se introduce faza gazoasă obişnuit în două locuri: în compartimentul inferior al zonei de răcire se introduc numai gazele concentrate şi în compartimentul inferior al zonei calde gaze mai diluate în bioxid de carbon.

În condiţiile folosirii la scară industrială a reactorului descris mai sus, a gazelor rezultate prin calcinarea calcarului şi a bicarbonatului de sodiu şi a alimentării cu saramură amoniacală precarbonatată, se poate atinge un grad de carbonatare final în jurul valorii de 190. Faza gazoasă ocupă normal 30% din volumul total al coloanei de precipitare. La funcţionarea normală, aproximativ 40% din întreaga fază solidă se formează în zona caldă a coloanei. La partea superioară a coloanei are loc o desorbţie parţială a amoniacului şi antrenarea acestuia de către faza gazoasă. Cantitatea de amoniac desorbită creşte cu ridicarea temperaturii şi scade cu creşterea gradului iniţial de carbonatare. Valorile reale ale acestor factori trebuie să asigure o antrenare cît mai mică a amoniacului.

Indicatorii cei mai importanţi ai coloanei de precipitare sînt gradul de transformare al sodiului, calitatea cristalelor obţinute şi apoi productivitatea reactorului.

3.2.5.4. Schema procesului tehnologic de carbonatare

În figura II.3.20, este reprezentată, spre exemplificare, o schemă concretă a procesului tehnologic de carbonatare. În conformitate cu această schemă, carbonatarea se realizează într-o baterie formată din cinci coloane de car-

bonatare. La un moment dat, una din aceste coloane funcţionează drept coloană de dezincrustare şi precarbonatare şi celelalte patru drept coloane de precipitare. Precarbonatarea are loc în coloana de dezincrustare (*1*) şi în reactorul spălător (*6*). În coloana de precarbonatare (*1*) pătrunde saramura amoniacală şi gazele de la cuptoarele de var; din această coloană re-

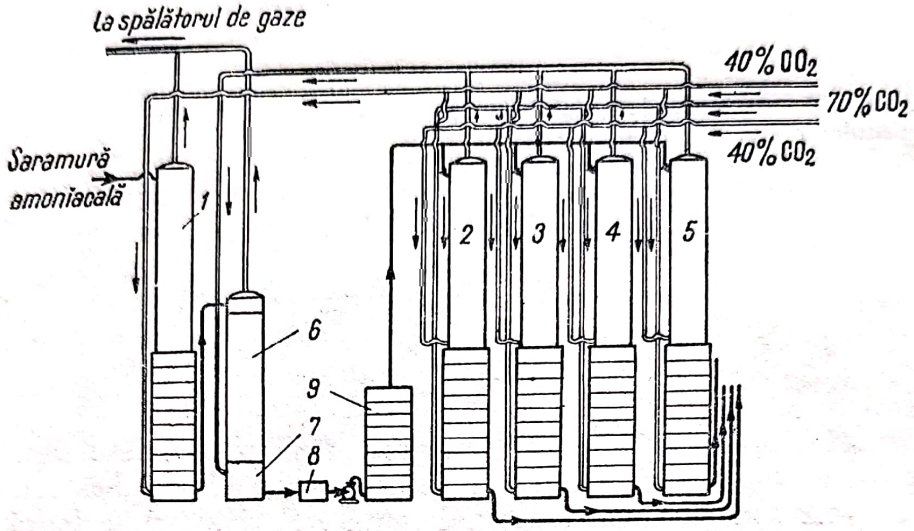


Fig. II.3.20 — Schema procesului tehnologic de carbonatare.
1 — 5 — coloane de carbonatare; *6* — primul spălător al gazelor din coloană; *7* — rezervor de saramură; *8* —rezervor; *9* — răcitor.

zultă o fază gazoasă, care este dirijată către spălătorul gazelor de la carbonatare şi o fază lichidă, care este dirijată către reactorul spălător (*6*). În acesta din urmă pătrund şi gazele rezultate în coloanele de precipitare (*2*), (*3*), (*4*) şi (*5*); gazele finale se amestecă cu cele care ies din coloana (*1*). Saramura amoniacală precarbonatată trece prin rezervorul (*8*) şi schimbătorul de căldură special (*9*) şi apoi este distribuită celor patru coloane de precipitare. Pe la partea inferioară a acestora este scoasă suspensia de bicarbonat de sodiu. Gazele cu bioxid de carbon intră în două locuri şi anume în partea inferioară a zonei reci sînt introduse gaze cu 65—70 % CO_2 şi în partea inferioară a zonei calde gaze cu 40 % CO_2. Gazele finale din coloanele de precipitare au 8—10 % CO_2. În conformitate cu cele arătate mai sus pot exista firește şi alte variante ale schemei procesului tehnologic de carbonatare.

3.2.5.5. Reglarea automată a procesului tehnologic de carbonatare

În schemele de reglare obişnuite se efectuează reglarea automată a debitelor lichidelor şi gazelor, a nivelului şi temperaturii lichidelor la ieşirea din reactoarele principale. La coloana de dezincrustare se reglează debitul de alimentare cu saramură amoniacală şi cu gaze de la cuptorul de var. Raportul

dintre debitul de alimentare cu saramură amoniacală şi debitul de evacuare a saramurii amoniacale precarbonatate se reglează obişnuit pe baza presiunii hidrostatice. Saramura amoniacală precarbonatată trece în reactorul spălător şi de aici în coloanele de precipitare. Cantitatea de saramură care trece în coloanele de precipitare se reglează obişnuit prin intermediul regulatorului nivelului de lichid din reactorul spălător.

Existenţa coloanelor de precipitare care lucrează simultan face necesară repartizarea justă a lichidelor şi gazelor în aceste reactoare. Saramura amoniacală precarbonatată este repartizată coloanelor de precipitare prin intermediul diafragmelor. Raportul între debitele de alimentare cu lichid şi debitele de evacuare a suspensiei din coloanele de precipitare se menţine cu ajutorul unor regulatoare de nivel cu plutitor şi cu acţiune directă asupra organului de reglare al debitului de evacuare a suspensiei. Pentru repartiţia justă a gazelor în coloanele de precipitare se măsoară, cu ajutorul unor diafragme plasate la intrare, debitele de alimentare cu gaz ale fiecărei coloane. Debitul de alimentare şi evacuare a gazelor se reglează separat pentru fiecare coloană de precipitare. Debitul de alimentare cu gaz se reglează indirect prin intermediul reglării nivelului de lichid. Debitul de evacuare se stabilizează prin regulatoare speciale. Temperatura lichidului la ieşirea din coloana de precipitare se reglează prin intermediul debitului apei de răcire.

3.2.6. Schema procesului tehnologic de obţinere a sodei amoniacale

Carbonatarea este procesul chimic fundamental şi ca urmare, pe baza acestuia se poate deduce schema întregului proces tehnologic de obţinere a sodei amoniacale. Pentru realizarea procesului de carbonatare este necesară prepararea prealabilă a fazelor reactant corespunzătoare. Faza reactant lichidă este saramura amoniacală, care se prepară prin absorbţia amoniacului în saramură. Saramura provine din sondele de saramură şi pentru a fi folosită în absorbţie trebuie în prealabil purificată de impurităţi mecanice, de calciu şi de magneziu. Faza reactant gazoasă se obţine, într-o linie clasică în primul rînd prin calcinarea pietrei de var. Înainte de folosire, faza reactant gazoasă a carbonatării se purifică, se răceşte şi eventual se amestecă parţial cu gazele care provin de la calcinarea bicarbonatului de sodiu. Prin carbonatare se obţine o suspensie de solid în lichid şi o fază gazoasă. Faza gazoasă constituie una din sursele secundare de amoniac. Solidul este separat din suspensie, într-o linie clasică, prin filtrare. Gazele obţinute la filtrare constituie o altă sursă secundară de amoniac. Turta de pe filtru este supusă procesului de calcinare, în care se obţin gaze cu bioxid de carbon şi amoniac şi sodă amoniacală ca produs finit. Gazele, după spălare, răcire şi comprimare, sînt trimise la carbonatare. Soluţia mamă de la filtre, ca şi soluţia amoniacală obţinută la separare din gazele rezultate la calcinarea bicarbonatului, sînt folosite într-o linie clasică de regenerare, pentru eliberarea amoniacului legat cu var şi desorbţia acestuia prin încăl-

Scanned with OKEN Scanner

zire şi antrenare cu abur. Se obţine final o soluţie diluată în sistemul ternar $CaCl_2$ — NaCl — H_2O. Separarea totală a clorurilor nu poate fi realizată economic.

Pe baza celor de mai sus se ajunge la schema procesului tehnologic clasic de obţinere a sodei amoniacale, reprezentată în figura II.3.21. În conformitate cu această schemă se folosesc saramura şi piatra de var ca materi

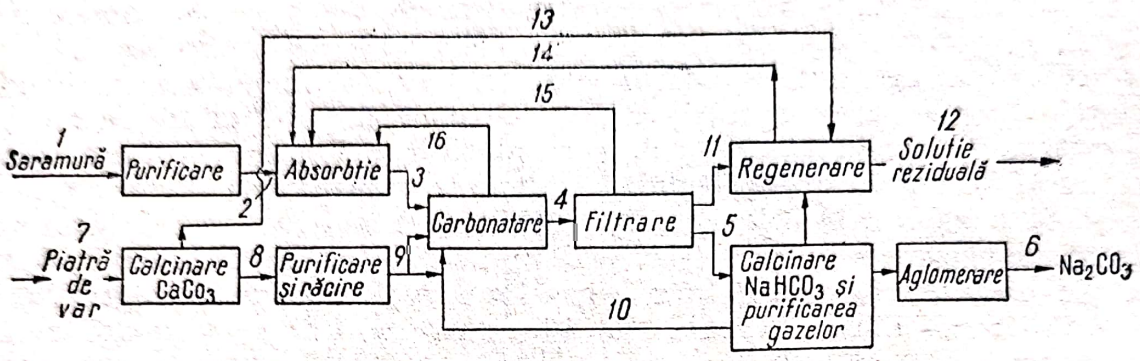


Fig. II.3.21 — Schema procesului tehnologic clasic de obţinere a sodei amoniacale.

1 — saramură brută; *2* — saramură purificată; *3* — saramură amoniacală; *4* — suspensie de bicarbonat; *5* — bicarbonat brut; *6* — sodă-produs finit; *7* — piatră de var; *8* — gaze cu CO_2 de la cuptorul de var; *9* — gaze purificate de la cuptorul de var; *10* — gaze cu CO_2 de la calcinarea bicarbonatului; *11* — soluţie mamă de la filtre; *12* — soluţie reziduală; *13* — var la secţia de regenerare; *14* — gaze cu NH_3 şi CO_2 la absorbţie; *15* — gaze de la filtre; *16* — gaze de la coloana de carbonatare.

prime şi se obţine carbonatul de sodiu solid şi o soluţie lichidă diluată în sistemul ternar menţionat. Se mai introduce amoniac pentru completarea pierderilor şi combustibil pentru efectuarea proceselor de calcinare. Căldura degajată în diferite procese din linia clasică nu este folosită. Într-o astfel de instalaţie se foloseşte aproximativ 70—75 % din sodiul total din clorura de sodiu şi 90—95 % din bioxidul de carbon din carbonatul de calciu. Clorul din clorura de sodiu şi calciul din carbonatul de calciu sînt în cazul eliminării soluţiei reziduale, complet nefolosite. Eliminarea soluţiei reziduale duce la poluarea rîurilor.

S-au făcut şi se fac încercări pentru creşterea indicelui general de eficienţă economică a liniei clasice şi, în acelaşi timp, pentru găsirea unei scheme tehnologice din care să fie eliminate dezavantajele menţionate mai sus. Pentru îmbunătăţirea eficienţei economice a liniei clasice este necesar să se ţină seama că într-o astfel de linie se folosesc materii prime ieftine şi că se obţine un produs în cantitate mare la un preţ scăzut de desfacere; de asemenea se va ţine seama de faptul că, la fabricarea unei tone de sodă, se cheltuieşte o cantitate de căldură aproape egală cu aceea care se degajă în procesul tehnologic. Pe baza acestui specific se poate presupune că principala cale de îmbunătăţire a liniei clasice contemporane constă în mărirea cantităţii de căldură recuperate şi a productivităţii. Pentru creşterea productivităţii, alături de eforturile pentru mărirea dimensiunilor aparatelor şi reactoarelor, sînt necesare noi cercetări, din domeniul ingineriei proceselor chimice, pentru a găsi noi soluţii pentru creşterea vitezei proceselor

de acest fel existente în linia clasică de sodă şi pentru perfecţionarea reglării automate.

Încercările de schimbare a schemei tehnologice trebuie să-şi propună, în primul rînd, valorificarea clorului şi micşorarea sau eliminarea deşeurilor. În prezent, s-au obţinut succese la separarea clorurii de amoniu din soluţia mamă de la filtrare şi prelucrarea acestui compus pentru regenerarea amoniacului şi obţinerea clorului, sau pentru fabricarea îngrăşămintelor complexe şi a clorului. Într-un patent din 1940 se prevede descompunerea catalitică a clorurii de amoniu gazoase, obţinută prin evaporarea soluţiei mame şi volatilizare, la 720—790° K, folosind o masă de contact alcătuită din oxizi de fier şi activatori de tipul clorurii de cupru, de cadmiu, etc. şi suport pe bază de bioxid de siliciu. Un alt patent foloseşte reacţia dintre clorura de amoniu şi oxidul de mangan cu obţinerea bihidratului clorurii $MnCl_2 \cdot 2H_2O$. Prin tratarea acestuia cu oxizii de azot se obţine clorul şi se recuperează oxidantul. Reacţia principală poate avea loc cu clorură de amoniu separată sau, direct, folosind soluţia mamă. Un patent din 1962 are la bază formarea unor amoniacaţi insolubili, prin reacţia dintre clorura de amoniu şi cloruri ca, clorura de cobalt, de crom sau cupru. Prin descompunerea termică a amoniacaţilor se eliberează amoniacul şi jumătate din clorul conţinut. S-au găsit procedee de descompunere a clorurii de amoniu cu regenerarea amoniacului şi obţinerea acidului clorhidric, care poate fi transformat în clor. Aşa de exemplu, este procedeul de descompunere a clorurii de amoniu cu clorură de zinc. Procedeul de descompunere cu acid sulfuric deschide calea folosirii clorurii de amoniu ca materie primă în fabricarea îngrăşămintelor complexe. Datorită creşterii întrebuinţărilor clorurii de amoniu, ca atare, se trece deseori la modificarea schemei tehnologice clasice în vederea separării parţiale a acestui compus din soluţia mamă de la filtre.

3.3. OBŢINEREA GAZELOR CU BIOXID DE CARBON

3.3.1. Materia primă şi procedee de obţinere

Materia primă principală folosită astăzi în industria sodei amoniacale pentru obţinerea bioxidului de carbon este calcarul şi anume varietăţile: piatră de var şi cretă. În ţară noastră se foloseşte practic numai piatra de var. În anumite condiţii poate fi de asemenea folosită şi dolomita. Pentru a se obţine bioxidul de carbon se descompune termic piatra de var sau dolomita. Încălzirea se efectuează economic prin schimb de căldură direct, realizat prin amestecarea calcarului cu combustibil şi arderea acestuia concomitent cu descompunerea termică. Drept combustibil se foloseşte, mai ales, cocsul metalurgic.

Pentru alimentarea coloanelor de carbonatare se foloseşte, alături de gazul cu bioxid de carbon provenit de la descompunerea pietrei de var, gazul

bogat în bioxid de carbon obţinut prin descompunerea termică a bicarbonatului de sodiu. În condiţii locale favorabile se pot folosi gaze cu bioxid de carbon obţinute şi din alte surse. Dintre acestea, cea mai importantă este linia de amoniac care poate furniza gaze cu concentraţie ridicată în bioxid de carbon.

3.3.2. Procesul descompunerii termice a pietrei de var

3.3.2.1. Structura procesului

Procesul descompunerii termice a calcarului aparţine procesului tip adsorbţie-reacţie-formare şi creştere de germeni. Încălzirea efectuîndu-se prin intermediul gazelor arse $[A''_g]_g$, ecuaţia caracteristică se scrie sub forma :

$$[CaCO_3 + A''_p]_s + [A''_g]_g \rightarrow [CO_2 + A''_g]_g + [CaO + A''_p]_s \qquad (II.3.38)$$

Reacţia chimică corespunzătoare este exprimată prin ecuaţia :

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2 \qquad (II.3.39)$$

Alături de această reacţie au loc în procesul real şi reacţii secundare. Prin referire la principalele impurităţi care pot exista în piatra de var, se pot indica reacţiile :

$$MgCO_3 \rightleftarrows MgO + CO_2$$

$$SiO_2 + xCaO = xCaO \cdot SiO_2$$

$$Al_2O_3 + xCaO = xCaO \cdot Al_2O_3$$

$$Fe_2O_3 + xCaO = xCaO \cdot Fe_2O_3$$

În cazul cînd piatra de var se amestecă cu cocsul au loc concomitent două procese chimice şi procesul global poate fi reprezentat prin ecuaţia caracteristică :

$$[CaCO_3 + A''_p]_s + [C + A''_c]_s + [O_2 + A''_g]_g \rightarrow [CO_2 + O_2 + Ag'']_g + [CaO + A''_p + A''_c]_s \qquad (II.3.40)$$

Alături de reacţia (II.3.39) este implicată aici şi reacţia :

$$C + O_2 \rightleftarrows CO_2 \qquad (II.3.41)$$

În funcţie de impurităţile din cocs au loc reacţii secundare ca de pildă :

$$S + O_2 = SO_2$$

$$CaO + SO_2 = CaSO_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuaţia caracteristică (II. 3.40) se ia în consideraţie pentru stabilirea bilanţurilor deoarece cele două procese concomitente sînt practic dependente numai din punct de vedere stoichiometric.

Mecanismul macrocinetic al procesului reprezentat prin ecuaţia caracteristică (II.3.38) este reprezentat prin schema din figura II.3.22. Prin încălzire are loc reacţia principală (II.3.39), urmată de procesele de formare şi creştere de germeni de fază gazoasă ($f \cdot c \cdot g_{CO_2}$) şi solidă ($f \cdot c \cdot g \cdot CaO$).

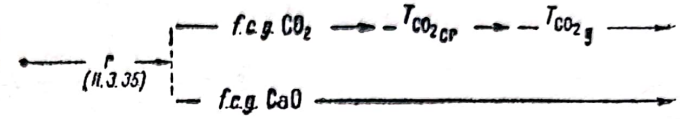


Fig. II.3.22 — Schema structurii de bază a descompunerii termice a calcarului.

Este posibil ca la temperaturi joase să aibă loc desorbţia bioxidului de carbon. După trecerea acestuia din urmă din solid, are loc transferul prin crustă ($T_{CO_2} \cdot cr$) şi transferul prin faza gazoasă ($T_{CO_2} \cdot g$).

Procesul de descompunere a calcarului este endoterm şi, ca urmare, procesul de transfer de căldură către suprafaţa de reacţie joacă un rol important. Viteza acestuia, ca şi vitezele referitoare la masă, depind de modelul hidrodinamic adoptat pentru contactul dintre calcar şi gazele arse, respectiv dintre calcar, cocs şi gaze. Cea mai largă răspîndire o are modelul hidrodinamic corespunzător stratului mobil format din bulgări de calcar, care coboară într-o coloană practic cilindrică. Pentru descompunerea calcarului sub formă de pulbere se poate folosi stratul fluidizat sau cuptorul rotativ. În industria sodei stratul fluidizat încă nu s-a răspîndit.

3.3.2.2. Stoichiometria şi echilibrul procesului

Pentru stabilirea ecuaţiilor de bilanţ ale componentelor şi fazelor se ia în consideraţie ecuaţia caracteristică (II.3.40). Procesele de transformare implicate de această ecuaţie care pot descrie stoichiometric masa de reacţie, sînt reprezentate prin reacţiile (II.3.39) şi (II.3.41). Pe baza acestora se defineşte gradul de transformare al carbonatului de calciu şi cel al carbonului:

$$\eta_{CaCO_3} = \frac{n^o_{CaCO_3} - n_{CaCO_3}}{n^o_{CaCO_3}} = \frac{n_{CaO}}{n^o_{CaCO_3}} = \frac{n^{(1)}_{CO_2}}{n^o_{CaCO_3}} \qquad \text{(II.3.42)}$$

$$\eta_C = \frac{n^o_C - n_C}{n^o_C} = \frac{n^o_{O_2} - n_{O_2}}{n^o_C} = \frac{n^{(2)}_{CO_2}}{n^o_C} \qquad \text{(II.3.43)}$$

Compoziţia fazelor iniţiale admisă este aceea indicată prin mărimile: $\tilde{x}^o_{CaCO_3}$, $\tilde{x}^o_C$, $x^o_{O_2}$. Celelalte componente sînt considerate ca inerte.

Compoziția chimică a masei de reacție se exprimă, pe baza relațiilor (II.3.42) și (II.3.43), prin ecuațiile de bilanț:

$$n_{CaCO_3} = \frac{m^o_{[]_p}\,\bar{x}^{\,o}_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3}} - \frac{m^o_{[]_p}\,\bar{x}^o_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3}}\,\eta_{CaCO_3};$$

$$n_{CaO} = \frac{m^o_{[]_p}\,\bar{x}^o_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3}}\,\eta_{CaCO_3};$$

$$n^{(1)}_{CO_2} = \frac{m^o_{[]_p}\,\bar{x}^o_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3}}\,\eta_{CaCO_3};$$

$$n_c = \frac{m^o_{[]_c}\,\bar{x}^o_c}{M_c} - \frac{m^o_{[]_c}\,\bar{x}^o_c}{M_c}\,\eta_c;$$

$$n^{(2)}_{CO_2} = \frac{m^o_{[]_c}\,\bar{x}^o_c}{M_c}\,\eta_c;$$

$$n_{O_2} = n^o_{[]_g}\,x^o_{O_2} - \frac{m^o_{[]_c}\,\bar{x}^o_c}{M_c}\,\eta_c.$$

Ecuațiile de bilanț ale componentelor din faza gazoasă sînt următoarele:

$$n_{CO_2[]_g} = n^{(1)}_{CO_2} + n^{(2)}_{CO_2} = \frac{m^o_{[]_p}\,\bar{x}^o_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3}}\,\eta_{CaCO_3} + \frac{m^{o'}_{[]_c}\,\bar{x}^o_C\,\eta_C}{M_c}.$$

$$n_{O_2[]_g} = n_{O_2}$$

$$n_{A''_{[]_g}} = n^o_{A''_{[]_g}} = n^o_{[]_g}(1 - x^o_{O_2})$$

Ecuațiile de bilanț ale componentelor din fazele solide:

$$n_{CaCO_3[]_s} = n_{CaCO_3};$$

$$n_{CaO_{[]_s}} = n_{CaO};$$

$$n_{c[]_s} = n_c;$$

$$m_{A''_{[]_s}} = m^o_{[]_p}(1 - \bar{x}^o_{CaCO_3});$$

$$m_{A''_{[]_c}} = m^o_{[]_c}(1 - \bar{x}^o_c).$$

Ecuațiile de bilanț ale fazelor masei de reacție sînt:

$$m_{[]_p} = m_{CaCO_3} + m_{CaO} + m_{A''_{[]}} = m^o_{[]_p} - \frac{M_{CaCO_3} - M_{CaO}}{M_{CaCO_3}} m^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} \eta_{CaCO_3};$$

$$m_{[]_c} = m_c + m_{A''_{[]_c}} = m^o_{[]_c} - m^o_{[]_c} \bar{x}^o_c \eta_c; \qquad \text{(II.3.44)}$$

$$m_{[]_s} = m_{[]_p} + m_{[]_c} = m^o_{[]_s} - \frac{M_{CaCO_3} - M_{CaO}}{M_{CaCO_3}} m^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} \eta_{CaCO_3} - \qquad \text{(II.3.45)}$$

$$- m^o_{[]_c} \bar{x}^o_c \eta_c = m^o_{[]_s} \left(1 - A \bar{x}^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} \eta_{CaCO_3} - \bar{x}^o_{[]_c} \bar{x}^o_c \eta_c\right); \qquad \text{(II.3.46)}$$

$$n_{[]_g} = n^o_{[]_g} + \frac{m^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3}} \eta_{CaCO_3}. \qquad \text{(II.3.47)}$$

Compoziția chimică a solidului în fracții de masă și a fazei gazoase în fracții de volum este dată prin:

$$\bar{x}_{CaCO_3} = \frac{m_{CaCO_3}}{m_{[]_s}} = \frac{\bar{x}^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} - x^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} \eta_{CaCO_3}}{1 - A \bar{x}^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} \eta_{CaCO_3} - \bar{x}^o_{[]_c} \bar{x}^o_c \eta_c};$$

$$\bar{x}_{CaO} = \frac{m_{CaO}}{m_{[]_s}} = \frac{M_{CaO} \bar{x}^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} \eta_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3} \left(1 - A \bar{x}^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} \eta_{CaCO_3} - \bar{x}^o_{[]_c} \bar{x}^o_c \eta_c\right)},$$

$$\bar{x}_c = \frac{m_c}{m_{[]_s}} = \frac{\bar{x}^o_{[]_c} \bar{x}^o_c - \bar{x}^o_{[]_c} \bar{x}^o_c \eta_c}{1 - A \bar{x}^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} \eta_{CaCO_3} - \bar{x}^o_{[]_c} \bar{x}^o_c \eta_c}.$$

sau:

$$\bar{x}_{A''_{[]_s}} = \frac{m_{A''_{[]_s}}}{m_{[]_s}} = \frac{1 - \bar{x}^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} - \bar{x}^o_{[]_c} \bar{x}^o_c}{1 - A \bar{x}^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} \eta_{CaCO_3} - \bar{x}^o_{[]_c} \bar{x}^o_c \eta_c}.$$

$$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{[]_g}} = \frac{\frac{1}{M_{CaCO_3}} m^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} \eta_{CaCO_3} + \frac{1}{M_c} m^o_{[]_c} \bar{x}^o_c \eta_c}{n^o_{[]_g} + \frac{1}{M_{CaCO_3}} m^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} \eta_{CaCO_3}}.$$

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{[]_g}} = \frac{n^o_{[]_g} x^o_{O_2} - \frac{1}{M_c} m^o_{[]_c} \bar{x}^o_c \eta_c}{n^o_{[]_g} + \frac{1}{M_{CaCO_3}} m^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} \eta_{CaCO_3}}.$$

Scanned with OKEN Scanner

În cazul cînd $x_{O_2} = 0$ rezultă

$$\frac{n^o_{[]_g}}{m^o_{[]_c}} = \frac{1}{M_c} \frac{\bar{x}^o_c}{x^o_{O_2}} \eta_c.$$

În aceste condiții x_{O_2} devine:

$$x_{CO_2} = \frac{\frac{1}{M_{CaCO_3}} m^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} \eta_{CaCO_3} + \frac{1}{M_c} m^o_{[]_c} \bar{x}^o_c \eta_c}{\frac{m^o_{[]_c}}{M_c} \cdot \frac{\bar{x}^o_C}{x^o_{O_2}} \eta_c + \frac{1}{M_{CaCO_3}} m^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} \eta_{CaCO_3}}$$

Dacă $\eta_{CaCO_3} = 1$; $\eta_c = 1$ rezultă:

$$x^{max}_{CO_2} = \frac{M_c m^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3} + M_{CaCO_3} m^o_{[]_c} \bar{x}^o_C}{M_{CaCO_3} m^o_{[]_c} \frac{\bar{x}^o_C}{x^o_{O_2}} + M_c m^o_{[]_p} \bar{x}^o_{CaCO_3}};$$

sau:

$$x^{max}_{CO_2} = \frac{1 + 8{,}33 \frac{m^o_{[]_c}}{m^o_{[]_p}} \frac{\bar{x}^o_C}{\bar{x}^o_{CaCO_3}}}{1 + 39{,}70 \frac{m^o_{[]_c}}{m^o_{[]_p}} \frac{\bar{x}^o_c}{x^o_{CaCO_3}}} = \frac{1 + 8{,}33 \frac{m^o_c}{m^o_{CaCO_3}}}{1 + 39{,}70 \frac{m^o_c}{m^o_{CaCO_3}}} \qquad (II.3.48)$$

Dacă se consideră $m^o_{CaCO_3} = 1\,000$ kg ecuația devine:

$$x^{max}_{CO_2} = \frac{1 + 0{,}00833\, m^o_c}{1 + 0{,}03970\, m^o_c}.$$

Diferitele valori ce se pot obține pentru $x^{max}_{CO_2}$ sînt date în tabelul II.3.2, în funcție de masa de cocs adăugată.

Tabelul II.3.2

m^o_c kg.	100	80	70	60
$100 \cdot x_{CO_2}$	36,09	39,9	41,9	44,4

Gradele de transformare η_{CaCO_3} și η_c au fiecare valoarea unu în condițiile de echilibru, deoarece reacțiile corespunzătoare se desfășoară în condiții industriale ca reacții ireversibile. Cercetarea echilibrului ecuației reversibile (II.3.39) permite determinarea temperaturii la care începe descompunerea calcarului în faza gazoasă specifică reactorului industrial. Pentru o

Scanned with OKEN Scanner

astfel de determinare se poate stabili, neglijîndu-se formarea soluţiilor solide cu compoziţia variabilă între CaO şi $CaCO_3$ şi făcîndu-se apel la relaţiile termodinamice cunoscute, următoarea relaţie:

$$\lg K_p = \lg p_{CO_2}\,(N/m^2) = -\frac{9\,220}{T} + 1{,}70 \lg T - 0{,}00149\,T + 1{,}44310^{-7}\,T^2 + 9{,}3$$

În cadrul cercetării echilibrului procesului se include şi determinarea eutecticului cu cea mai joasă temperatură de solidificare, pentru a se stabili şi temperatura cea mai ridicată posibilă în reactor. Apariţia fazei lichide depinde, în primul rînd, de prezenţa bioxidului de siliciu. De aceea este necesar să se stabilească silicaţii de calciu care se pot forma şi eutecticele corespunzătoare în sistemele oxid de calciu — silicat de calciu. Se cercetează apoi influenţa celorlalte impurităţi asupra temperaturii de topire a eutecticului considerat

3.3.2.3. Cinetica procesului

Pe baza mecanismului macrocinetic, reprezentat în figura II.3.22, se deduce că procesul se poate desfăşura după următoarele modele macrocinetice simple: reacţia chimică superficială, formare de germeni, transfer bioxid de carbon prin crustă şi prin faza gazoasă. Procesul fiind endoterm, se poate desfăşura şi după modelul macrocinetic transfer de căldură către suprafaţa de reacţie.

Pentru descrierea matematică a procesului se poate face apel la modelul matematic al granulei şi respectiv la modelul matematic al reactorului cu deplasare ideală a solidului.

C. C. Furnas stabileşte experimental că descompunerea calcarului are loc după modelul granulei cu sîmbure nereacţionat şi că durata de descompunere a unui bulgăre, cu dimensiuni cuprinse între 2,5 şi 8,5 cm, poate fi calculată prin intermediul ecuaţiei empirice

$$\lg r = 0{,}003145t - 3{,}3085$$

Aici r este viteza liniară de deplasare a suprafeţei de reacţie în cm/oră şi t în °C. J. Wuhrer găseşte, cercetînd descompunerea calcarului într-un pilot, că între temperatura gazului şi temperatura sîmburelui nereacţionat există diferenţele indicate în schema din figura II.3.23. Această diferenţă arată că transferul de căldură din faza gazoasă la suprafaţa de reacţie joacă un rol important. De aceea, se poate presupune, că descrierea matematică a procesului se face după modelul macrocinetic transfer de căldură.

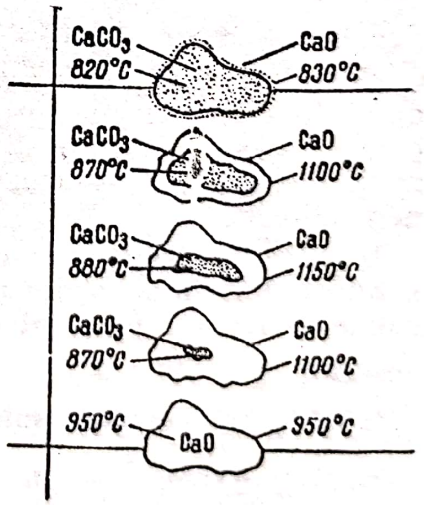


Fig. II.3.23 — Zone de descompunere a calcarului.

La desfăşurarea adiabatică a procesului se poate scrie relaţia cunoscută:

$$dH^* = -(+\Delta_R H_T^o)\,dn_{CaCO_3} = -(+\Delta_R H_T^o)\rho^* dV_{\square_s}. \qquad (II.3.49)$$

În cazul cînd se presupune bulgărele sferic, această ecuaţie devine:

$$dH^* = -(+\Delta_R H_T^o)\rho^* dr.$$

Prin integrare se ajunge la forma:

$$H^* = \rho^* \overline{\Delta_R H_T^o}(R - r).$$

Dacă procesul se desfăşoară după modelul macrocinetic transfer de căldură se poate scrie:

$$H^* = \rho^* \overline{\Delta_R H_T^o}(R - r) = \lambda_{crustă}\tau(T - T_s).$$

De aici,

$$\tau = \frac{\rho^* \Delta_R H_T^o}{\lambda_c(T - T_s)}(R - r). \qquad (II.3.50)$$

Durata consumului bulgărelui este:

$$\tau_o = \frac{\rho^* \overline{\Delta_R H_T^o} R}{\lambda_c(T - T_s)}. \qquad (II.3.51)$$

J. Wuhrer, cercetînd viteza de descompunere a unui bulgăre paralelipipedic de calcar într-un cuptor cu mufă, exprimă durata de descompunere prin intermediul unei relaţii similare:

$$\tau_o = f \cdot \frac{\rho \Delta_R H_T^o a^2}{20\lambda_c(T - T_s)},$$

f este un factor de formă cu valoare 1 pentru un bulgăre plat, 0,55 cilindric, 0,48 cubic şi 0,39 sferic; ρ — este densitatea calcarului, $\Delta_R H_T^o$ cantitatea de căldură care trecînd printr-un cm² suprafaţă exterioară descompune 1 g calcar; a este jumătate din grosimea bulgărelui; λ_c conductibilitatea termică a crustei; T — temperatura gazului şi T_s temperatura sîmburelui nereacţionat.

Dacă se ia o valoare medie $(T - T_s)$ se poate calcula durata de consum a bulgărelui. Aceasta din urmă este egală cu timpul de staţionare al fazei solide în reactor în cazul cînd bulgării iniţiali au aceeaşi mărime.

3.3.2.4. Analiza procesului

Pentru obţinerea gazelor cît mai bogate în bioxid de carbon este necesar, cum se constată din ecuaţie, să se folosească un raport $m_C^o/m_{CaCO_3}^o$ cît mai mic. Se poate ajunge la un raport de acest fel, realizîndu-se în acelaşi timp

o temperatură ridicată, prin evitarea pierderilor de căldură, prin folosirea unui cărbune şi a unei pietre de var cît mai bogată în C şi respectiv în $CaCO_3$.

Evitarea pierderilor de căldură sau mai exact, folosirea căldurii degajate la arderea cocsului pe cît posibil numai pentru consumul necesar descompunerii calcarului, impune luarea în consideraţie a realizării într-o aceeaşi incintă a proceselor de preîncălzire a fazelor reactant de ardere şi descompunere.

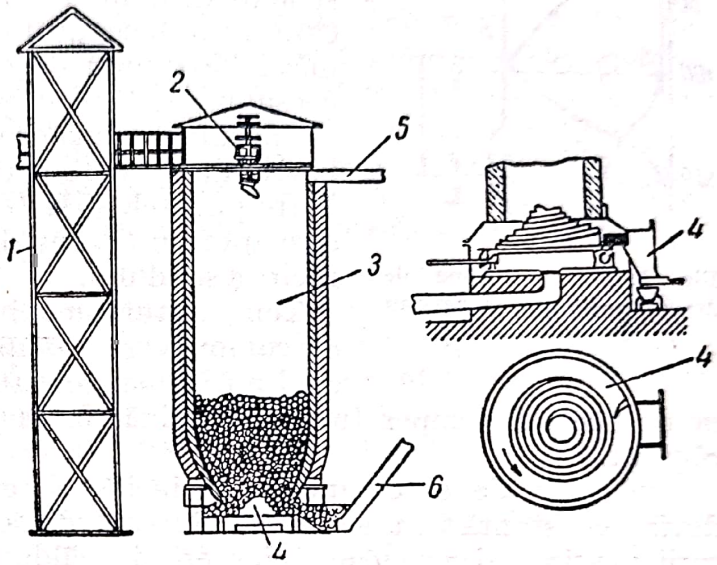


Fig. II.3.24 — Cuptorul de calcinare a calcarului

1 — dispozitiv de încărcare; *2* — dispozitiv de alimentare a cuptorului; *3* — cuvă; *4* — dispozitiv de descărcare a varului; *5* — conductă de evacuare a gazelor cu CO_2; *6* — conductă de evacuare a varului.

În figura II.3.24, este reprezentat tipul reactorului cel mai răspîndit astăzi în industria sodei amoniacale. Încărcătura, formată obişnuit dintr-un amestec mecanic uniform de bulgări de calcar şi cocs, se deplasează de sus în jos în contracurent cu aerul necesar pentru arderea carbonului. Reactorul propriu-zis se reduce la zona de descompunere. Lungimea acestei zone este determinată de durata de consum a bulgărelui de calcar, iar poziţia acesteia poate varia în incinta cuptorului. În această incintă există alături de zona de descompunere, zona de preîncălzire şi zona de răcire a solidului. De asemenea, trebuie luată în consideraţie şi zona de ardere a cocsului.

Pentru a avea date asupra acestei din urmă zone, care reprezintă de fapt reactorul în care are loc procesul de ardere a carbonului din cocs, este necesară cunoaşterea cineticii acestui proces. Se poate presupune că procesul de ardere, reprezentat prin ecuaţia caracteristică

$$[C + A'']_s + [O_2 + N_2]_g \rightarrow [CO_2 + N_2]_g + [A'']_s$$

face parte din procesul tip adsorbţie-reacţie-desorbţie. Aşa dar, procesul este alcătuit din transferul oxigenului la suprafaţa granulei, adsorbţia oxigenului, reacţia pe suprafaţă desorbţia şi transferul bioxidului de carbon în faza gazoasă. Procesul de ardere a cocsului se poate desfăşura după modelul macrocinetic transfer prin faza gazoasă, modelul marocinetic transformare sau modelul macrocinetic combinat. Durata de consum a granulei de cocs este funcţie de mărimea acesteia şi de temperatură, iar în cazul des-

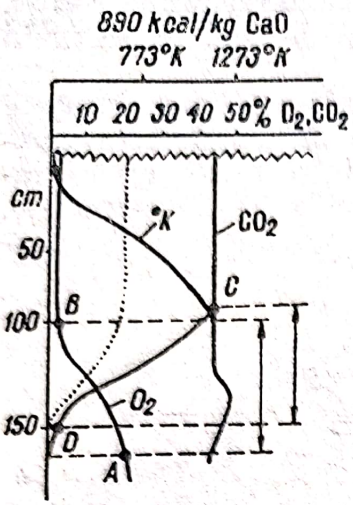


Fig. II.3.25 — Zone de descompunere a calcarului în cuptorul cilindric

făşurării după modelul macrocinetic transfer şi de distribuţia granulelor de cocs printre cele de calcar şi modul de curgere a fazei gazoase prin canalele create.

În figura II.3.25, construită după W u h r e r, sînt indicate zonele din cuptorul pilot, variaţia temperaturii, a concentraţiei bioxidului de carbon şi a oxigenului. În *A* începe zona de ardere, marcată prin începutul consumului de oxigen şi formării bioxidului de carbon, cît şi sfîrşitul arderii cocsului. În *B* se sfîrşeşte zona de oxidare, odată cu încetarea transformării oxigenului. Concentraţia bioxidului de carbon continuă să crească pînă în *C*. Între punctele *C* şi *D* se află zona de descompunere deasupra lui *C* zona de preîncîlzire şi sub *D* zona de răcire a solidului.

Temperatura maximă se atinge obişnuit după descompunerea completă a bulgărilor, respectiv cînd nu se mai consumă căldură pentru descompunere. Această temperatură determină, în largă măsură, calitatea varului obţinut.

Cînd zona de descompunere coincide cu aceea de ardere temperatura devine constantă în toată zona. Excesul de cocs măreşte valoarea temperaturii maxime şi provoacă pierderi de căldură prin reacţia secundară de formare a oxidului de carbon.

Productivitatea cuptorului se poate exprima prin :

$$\pi = \frac{n_{CaO}}{\tau} = \frac{\bar{x}^{o}_{CaCO_3} m^{o}_{[]_p} \eta_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3}\tau} = \frac{\rho^* V_{[]_p} \eta_{CaCO_3}}{\tau}.$$

Deoarece,

$$\varepsilon_{ST} = \frac{V_{[]_g} + V_{[]_c}}{V_{ST}},$$

rezultă :

$$\pi = \frac{\rho^*(1 - \varepsilon_{ST}) V_{ST} \eta_{CaCO_3}}{\tau}.$$

În cazul cuptorului cilindric cu înălţime H şi diametru D se poate scrie :

$$\pi = \frac{3{,}14\rho^*(1 - \varepsilon_{ST}) H D^2 \eta_{CaCO_3}}{4\tau}, \qquad \text{(II.3.52)}$$

$\tau = \tau$ preîncălzire $+ \tau$ descompunere $+ \tau$ răcire. Pentru bulgării de calcar de 10 cm amestecat uniform cu cocsul, se obţin valorile:

$$\tau \text{ (ore)} = 15 + 25 + 10.$$

Cea mai mare productivitate s-ar atinge la identificarea zonei de ardere cu aceea de descompunere, iar temperatura constantă a zonei ar fi ceva mai mică decît aceea corespunzătoare apariţiei fazei lichide.

Principalele măsuri care duc la creşterea productivităţii sînt următoarele: folosirea bulgărilor de calcar cu dimensiuni iniţiale practic egale, aplicînd calcinarea calcarului pe grupe de dimensiuni în cuptoare separate; folosirea unui anumit raport între dimensiunile bulgărilor de calcar şi al granulelor de cocs; amestecarea uniformă a calcarului şi cocsului; un anumit raport între cantitatea de calcar şi cocs; un raport $H/D = 4 - 8$; repartiţia uniformă a aerului şi egalizarea tirajului; alimentarea şi descărcarea uniformă; o buna izolare a cuptorului.

Cele mai convenabile cuptoare verticale se consideră acelea cu diametrul de 3,5—4,5 m sau 5,5 m, care au o productivitate de 150—350 t/24 ore. Odată cu creşterea diametrului se complică problemele de construcţie, deoarece dispozitivele de alimentare cu acţiune discontinuă nu se mai pot folosi, iar dispozitivul obişnuit de evacuare — masa rotativă cu melc — nu mai corespunde. Cuptorul vertical furnizează gaze bogate în bioxid de carbon, fără praf şi un var de calitate. Dimensiunile cele mai avantajoase ale bulgărilor de calcar sînt cele cuprinse între 80—150 mm; se pot forma grupele astfel: 20—40 mm, 40—80 mm, 60—110 mm şi peste 120 mm. Granulele de cocs au 40—80 mm şi rezistenţă mecanică satisfăcătoare.

Cuptoarele moderne sînt prevăzute cu semnalizare centralizată a funcţionării, dispozitive de măsurare a temperaturilor în mai multe puncte şi dispozitive de siguranţă, care semnalizează supraîncălzirea cuptorului.

Gazele care rezultă din cuptorul pentru descompunerea calcarului se comprimă pentru a fi introduse în coloanele de carbonatare. Comprimarea cere purificarea şi răcirea prealabilă a gazelor, deoarece praful provoacă formarea de cruste şi erodează, iar diferitele impurităţi corodează piesele compresoarelor. La ieşirea din cuptorul vertical gazele au 353—393°K, o cantitate de praf obişnuit sub 1 g/m³ şi impurităţi ca: hidrocarburi, compuşi organici cu sulf, hidrogen, sulfurat, cloruri etc. Purificarea acestor gaze se concretizează în funcţie de tipurile de compresoare folosite şi de natura şi cantităţile substanţelor dăunătoare. Praful din aceste gaze este format din granule de 5—20 μ de CaO sau $CaCO_3$, cît şi din granule de 0,1—1μ de cloruri de sodiu, potasiu, compuşi de magneziu şi sulf, condensate în zone de răcire a gazelor din cuptor, condensate care se captează greu.

Purificarea şi răcirea se efectuează obişnuit într-o instalaţie în trepte. O astfel de instalaţie poate fi formată din cîteva turnuri cu umplutură stropite cu apă şi filtre electrice umede sau în cazuri mai complicate, dintr-o serie de multicicloane urmate de filtre electrice uscate, unul sau două turnuri cu umplutură stropite cu apă şi filtre electrice umede.

Scanned with OKEN Scanner

3.3.3. Procesul descompunerii termice a bicarbonatului de sodiu

3.3.3.1. Structura procesului

Procesul descompunerii termice a bicarbonatului de sodiu este similar cu cel al disocierii calcarului. Ecuaţia caracteristică se poate scrie sub forma:

$$[NaHCO_3 + A'']_s \rightarrow [Na_2CO_3 + A''_1]_s + [CO_2 + H_2O + A''_2]_g$$

Reacţia chimică corespunzătoare se reprezintă prin ecuaţia:

$$2NaHCO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \qquad (II.3.53)$$

În cazul impurificării bicarbonatului cu clorură de amoniu are loc şi reacţia secundară:

$$NH_4Cl + NaHCO_3 \rightleftarrows NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O$$

Impurităţile sub forma NH_4HCO_3, $(NH_4)_2CO_3$, $NH_2—COONH_4$ se descompun şi ele simultan cu carbonatul acid de sodiu.

C. Calistru şi L. Ifrim au arătat, pe baza datelor experimentale, că reacţia chimică are loc pe o suprafaţă şi ca urmare mecanismul macrocinetic poate fi reprezentat prin schema din figura II.3.26. Aceasta este principial de aceeaşi formă cu aceea a descompunerii calcarului.

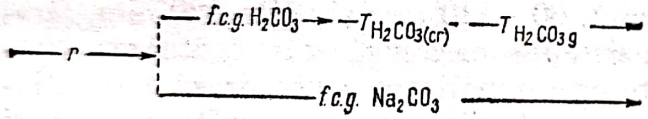


Fig. II.3.26 — Schema structurii de bază a descompunerii termice a $NaHCO_3$.

Procesul este endoterm. Ecuaţia termochimică are forma:

$$NH_4HCO_3 \rightleftarrows NH_{3g} + CO_{2g} + H_2O_g - 41{,}01 \text{ kcal}$$

Procesul de transfer de căldură poate juca şi de această dată rolul hotărîtor. Căldura necesară pentru descompunere poate fi furnizată sub forma încălzirii directe, numai la folosirea aburului; în toate celelalte cazuri se poate folosi numai încălzirea indirectă. Această ultimă metodă este şi aceea folosită la scară industrială în instalaţiile actuale. Cel mai răspîndit model hidrodinamic de contact dintre solid şi gaz este cel corespunzător cuptorului cilindric rotativ, încălzit în exterior cu gaze de ardere. Rezultate bune s-au obţinut şi în reactoare cu strat fluidizat. Cercetările pentru introducerea acestora la scară industrială continuă.

În cuptoarele rotative bicarbonatul umed are tendinţa de a se aglomera la bulgări mari şi de a forma cruste groase pe pereţi. Pentru micşorarea acestui fenomen bicarbonatul brut se amestecă cu soda deja calcinată, fie prin folosirea sodei de retur, fie printr-o alimentare specială. În cazul amestecării bicarbonatului brut umed cu sodă şi al încălzirii acestui

amestec se poate forma sarea dublă hidratată $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. Cantitatea acesteia este funcţie de umiditate. Se poate admite că, datorită amestecării, o granulă de material este formată la suprafaţă din tronă restul fiind bicarbonat de sodiu netransformat. Descompunerea termică a bicarbonatului implică, de această dată şi descompunerea tronei. Descompunerea tronei are loc în etape. Prima etapă constă în deshidratarea tronei şi formarea aşa numitei „sări Wegscheider":

$$3(Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O) \rightarrow Na_2CO_3 \cdot 3NaHCO_3 + 2Na_2CO_3 + 6H_2O$$

Cea de a doua etapă constă în descompunerea sării Wegscheider:

$$2(Na_2CO_3 \cdot 3NaHCO_3) \rightarrow 5Na_2CO_3 + 3CO_2 + 3H_2O$$

Mitchevici pe baza datelor sale experimentale, ajunge la concluzia, că bicarbonatul brut conţine carbamat de sodiu şi că acesta este uniform răspîndit în reţeaua cristalină a cristalului. Din această cauză, degajarea amoniacului are loc pe măsura distrugerii reţelei $NaHCO_3$; fără o descompunere practic completă a bicarbonatului de sodiu nu se poate elimina tot amoniacul.

3.3.3.2. Stoichiometria şi echilibrul procesului.

Pentru stabilirea ecuaţiilor obişnuite de bilanţ, se poate admite compoziţia iniţială dată prin $\bar{x}^o_{NaHCO_3}$, $\bar{x}^o_{H_2O}$ şi $\bar{x}^o_A$, şi se poate lua în consideraţie numai reacţia principală (II.3.53). Gradul de transformare al bicarbonatului de sodiu se va defini prin relaţiile:

$$\eta_{NaHCO_3} = \frac{n^o_{NaHCO_3} - n_{NaHCO_3}}{n^o_{NaHCO_3}} = \frac{n_{Na_2CO_3} - n^o_{Na_2CO_3}}{\frac{1}{2} n^o_{NaHCO_3}} = \frac{n_{CO_2} - n^o_{CO_2}}{\frac{1}{2} n^o_{NaHCO_3}} = \frac{n_{H_2O} - n^o_{H_2O}}{\frac{1}{2} n^o_{NaHCO_3}} \tag{II.3.54}$$

De aici:

$$n_{NaHCO_3} = \frac{1}{M_{NaHCO_3}} \cdot m^o_{[]_s} \bar{x}^o_{NaHCO_3} (1 - \eta_{NaHCO_3}).$$

Deoarece s-a presupus că $\bar{x}^o_{Na_2CO_3} = 0$ şi $x^o_{CO_2} = 0$ rezultă:

$$n_{Na_2CO_3} = \frac{1}{2M_{NaHCO_3}} \cdot m^o_{[]_s} x^o_{NaHCO_3} \eta_{NaHCO_3},$$

$$n_{CO_2} = \frac{1}{2M_{NaHCO_3}} \cdot m^o_{[]_s} \bar{x}^o_{NaHCO_3} \eta_{NaHCO_3}$$

$$n_{H_2O} = \frac{m^o_{[]_s} \bar{x}^o_{H_2O}}{M_{H_2O}} + \frac{1}{2M_{NaHCO_3}} m^o_{[]_s} \bar{x}^o_{NaHCO_3} \eta_{NaHCO_3}.$$

Pe baza acestor relaţii se pot deduce cu uşurinţă şi celelalte forme necesare în calcul.

Gradul de transformare al bicarbonatului de sodiu la echilibru se calculează prin intermediul relaţiei :

$$K_p = P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}. \qquad (II.3.55)$$

După R. Caven şi H. Sand, la încălzirea bicarbonatului de sodiu pur şi uscat, se obţine relaţia :

$$\lg (P_{CO_2} + P_{H_2O}) = 13{,}943 - \frac{3\,340}{T}, \ (N/m^2).$$

3.3.3.3. Cinetica procesului.

Cercetarea cineticii procesului descompunerii termice a carbonatului acid de sodiu este cuprinsă într-un număr relativ restrîns de lucrări. Este important, în vederea descrierii, matematice a procesului, să se cerceteze cinetica procesului pe o granulă. În unele lucrări nu se precizează suficient modelul hidrodinamic de contact şi concluziile obţinute nu pot fi extinse. Odată cu încercările de folosire a reactorului în strat fluidizat, s-au efectuat cercetări asupra cineticii procesului în condiţiile hidrodinamice corespunzătoare. Din cercetările cinetice existente, se poate desprinde, în primul rînd, modul în care se manifestă diferiţi factori cinetici.

Cele mai multe cercetări arată că temperatura are o influenţă puternică asupra vitezei procesului. O creştere simţitoare a vitezei procesului la mărirea temperaturii a fost constatată de J. Ciborovschi în condiţiile stratului fluidizat cu aer, la 393°K — 413°K. La o aceeaşi temperatură, viteza procesului scade dacă se trece de la fluidizarea cu aer la fluidizarea cu bioxid de carbon sau bioxid de carbon şi vapori de apă. Micşorarea granulelor iniţiale favorizează fireşte viteza procesului.

În condiţiile desfăşurării procesului pe o granulă şi a eliminării continui a bioxidului de carbon cu aer, procesul se desfăşoară pînă la 368°K, conform datelor experimentale obţinute de C. Calistru şi L. Ifrim, după modelul macrocinetic reacţie. În aceste condiţii, procesul este descris prin ecuaţia :

$$1 - (1 - \eta)^{1/3} = K\tau. \qquad (II.3.56)$$

J. Ciborovschi găseşte că, în condiţiile stratului fluidizat, procesul se desfăşoară după modelul macrocinetic reacţie pînă la circa 393°K, iar la temperaturi mai ridicate după modelul macrocinetic transfer de căldură către suprafaţa de reacţie. S. Sugiyama şi M. Kito stabilesc, cercetînd procesul pe o granulă obţinută prin presare, că peste 453°K procesul este descris prin intermediul transferului de căldură.

Pe baza datelor obţinute la scară industrială, asupra calcinării bicarbonatului în cuptoare rotative, încălzite indirect, se afirmă că temperatura nu trebuie să depăşească limitele 413—463°K. La temperaturi mai mici soda are o greutate volumetrică prea mică şi productivitatea reactorului scade; la o temperatură prea ridicată se măreşte prea mult consumul de combustibil. În cuptorul industrial se introduce bicarbonatul sub forma granulelor rezultate la filtrare, fără sfărîmare prealabilă şi cu apa reţinută în turtă. Cu cît apa reţinută este în cantitate mai mică, respectiv cu cît granulele au dimensiuni mai potrivite, cu atît funcţionarea cuptorului are loc în condiţii mai bune. Crustele provoacă supraîncălziri locale şi deteriorarea pereţilor. Aglomerarea la bulgări mari duce la o descompunere incompletă. Consumul de combustibil variază cu umiditatea bicarbonatului de sodiu, cu gradul de uzură al cuptorului, cu regimul de funcţionare, calitatea combustibilului, etc. Consumul normal de combustibil variază între 140 şi 160 kg combustibil convenţional pentru o tonă de sodă calcinată.

3.3.3.4. Schema instalaţiei de calcinare

Schema instalaţiei de calcinare a bicarbonatului de sodiu este reprezentată în figura II.3.27.

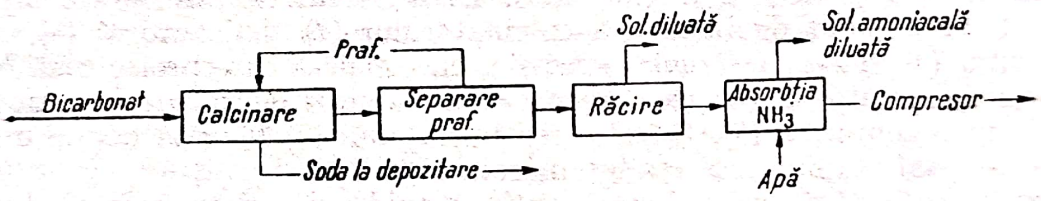


Fig. II.3.27 — Schema instalaţiei de calcinare a $NaHCO_3$.

Bicarbonatul brut de pe filtru este adus într-un alimentator special, care-l aruncă în interiorul calcinatorului la o distanţă de circa 5 m. Soda finală iese prin capătul de descărcare şi este transportată la depozit. Gazele formate în cuptorul de calcinare antrenează praf de sodă, de care sînt separate într-un ciclon. În figura II.3.28, este reprezentat calcinatorul, cu dispozitivul de alimentare, descărcare şi separatorul de praf. Cuptorul rotativ este format din cilindrul rotativ (*1*), zidit într-un cuptor. Între tamburul cilindric şi zidărie există un spaţiu (*2*) pentru circulaţia gazelor de ardere. Tamburul este prevăzut la extremităţi cu inelele de rulare (*3*), ce se sprijină pe role. În interiorul tamburului se găseşte dispozitivul de extracţie şi un lanţ cu verigi de fontă sau oţel turnat. Dispozitivul de extracţie este format din jghiabul (*10*) care pătrunde în interior şi are poziţie fixă şi din dispozitivul cu cupe (*11*). Dispozitivul cu cupe se roteşte solidar cu tamburul şi cupele se umplu cînd ajung în partea de jos şi se descarcă în jghiab cînd

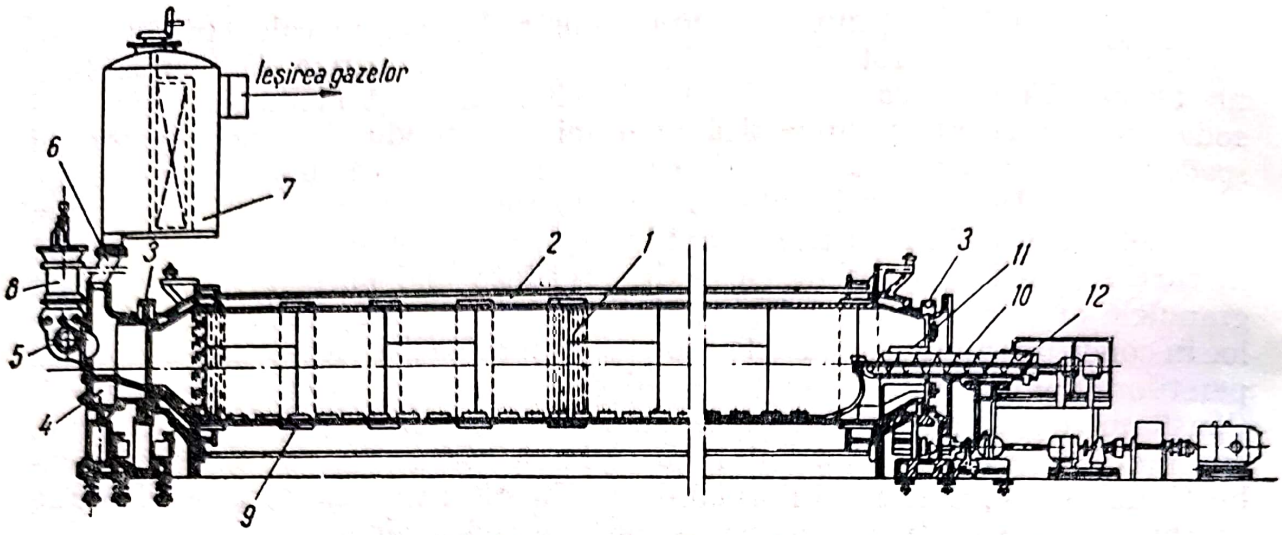


Fig. II.3.28 — Cuptorul rotativ de calcinare.

1 — tambur; *2* — spaţiu pentru circulaţia gazelor arse; *3* — inele de rulare; *4* — cameră pentru colectarea gazelor; *5* — dispozitiv de alimentare; *6* — conductă pentru evacuarea gazelor; *7* — ciclon pentru separarea prafului; *8* — dozator; *9* — lanţ; *10* — jgheabul dispozitivului de extracţie; *11* — ciur; *12* — transportor elicoidal pentru sodă.

ajung în partea de sus. Transportorul elicoidal (*12*) deplasează soda în jghiab. Lanţul (*9*) este prins cu un capăt în partea de intrare a calcinatorului şi cu celălalt de dispozitivul de evacuare şi are rolul de a impiedeca formarea bulgărilor şi crustelor mari. Dispozitivul de alimentare (*5*) este prins între camera de intrare a calcinatorului (*4*) şi dozatorul (*8*). Acest dispozitiv (*5*) are o construcţie specială, cu o paletă care proiectează bicarbonatul în interior. La partea superioară a camerei de intrare se evacuează gazele prin conducta (*6*). Gazele trec în ciclonul (*7*) în care depun o mare parte de praf. Praful este readus în calcinator.

Gazele care părăsesc ciclonul conţin bioxid de carbon, vapori de apă, amoniac, unele impurităţi gazoase şi urme de praf. Pentru ca aceste gaze să poată fi introduse în coloanele de precipitare, trebuie purificate mai departe de praful rămas, de amoniac şi răcite pînă la temperatura necesară procesului de carbonatare. După cicloane gazele trec în aşa numitul colector al gazelor de la calcinare. Aici se depune o parte din praf şi de aceea, colectorul este spălat periodic cu lichid rezultat în procesele de condensare. În răcitor gazele îşi micşorează temperatura de la circa 360 °K la circa 320 °K. Prin aceasta are loc un proces de condensare, formîndu-se o soluţie cu puţin amoniac, bioxid de carbon şi carbonat de sodiu. Procesul poate fi considerat condensare a vaporilor de apă.

Pentru îndepărtarea finală a amoniacului, gazele trec într-un absorbitor, obişnuit o coloană cu umplutură. Aceasta este stropită cu apă. Este posibil însă, ca acest aparat să fie considerat drept component al instalaţiei pentru obţinerea saramurii amoniacale. În acest caz stropirea se va face cu saramură purificată, proaspătă. Soluţia rezultată în cazul stropirii cu apă, este dirijată în secţia de distilare.

Scanned with OKEN Scanner

3.4. PURIFICAREA SARAMURII

3.4.1. Necesitatea purificării şi metodele folosite

Saramura brută conţine, alături de componenţii principali, clorura de sodiu şi apa, impurităţi solubile şi insolubile. Acestea din urmă se găsesc sub forma particulelor solide dispersate în fază lichidă şi se îndepărtează, prin decantare, în rezervoarele de păstrare a saramurii brute. Dintre impurităţile solubile, cele mai dăunătoare sînt sărurile de calciu şi magneziu. Acestea formează, în procesul de obţinere a saramurii amoniacale, precipitate care se depun pe pereţii reactorului şi dispozitivului de răcire. De asemenea, sărurile menţionate pot provoca şi impurificarea produsului finit. În toate liniile contemporane de sodă se efectuează purificarea saramurii, ca operaţie preliminară obţinerii saramurii amoniacale, prin eliminarea calciului şi magneziului. Eliminarea calciului se face sub formă de carbonat de calciu şi a magneziului, sub formă de hidroxid de magneziu. Cantităţile de calciu şi magneziu rămase în soluţie, conform solubilităţii carbonatului de calciu şi hidroxidului de magneziu sînt neglijabile.

În purificare trebuie să se folosească săruri, care să fie ieftine şi să permită obţinerea de particule de fază solidă uşor separabile. Pentru obţinerea carbonatului de calciu se utilizează carbonatul de sodiu, sau sulfatul şi carbonatul de sodiu, iar pentru obţinerea hidroxidului de magneziu se foloseşte hidroxidul de calciu sau de sodiu. Cele mai răspîndite sînt metoda var-sodă, sau metoda calcosodică şi metoda hidroxid de sodiu-sodă, sau metoda hidroxi-sodică. Metoda var-sulfat de sodiu se foloseşte numai pentru purificarea saramurilor cu mult calciu. În cazul cînd saramura are puţine impurităţi de calciu şi de magneziu, se acordă preferinţă metodei hidroxi-sodice. Se susţine totuşi că metoda hidroxi-sodică este caracterizată printr-o viteză de decantare, mai mică decît aceea specifică metodei calcosodice. De fapt, metoda hidroxi-sodică a fost mai puţin cercetată.

3.4.2. Procesul chimic specific purificării saramurii.

Procesul chimic din cadrul purificării saramurii este, indiferent de metoda folosită, de tipul amestecare moleculară - reacţie - formare şi creştere de germeni. Procesul de dizolvare a hidroxidului de calciu, care are loc la folosirea metodei calcosodice, poate fi practic neglijat, deoarece se utilizează o concentraţie scăzută a laptelui de var. Ecuaţia caracteristică a procesului chimic, specific metodei hidroxi-sodice, poate fi scrisă sub forma :

$$[Ca^{2+} + Mg^{2+} + NaCl + H_2O]_l + [Na_2CO_3 + NaCl + H_2O]_l + [NaOH + NaCl + H_2O]_l \rightarrow$$
$$\rightarrow [CaCO_3 + Mg(OH)_2]_s + [NaCl + H_2O]_l$$

Pentru efectuarea purificării se prepară din sărurile solide, carbonat şi hidroxid de sodiu şi saramură purificată cele două faze lichide corespunzătoare, care se amestecă cu saramura brută. La terminarea procesului se obţin particule solide dispersate în saramura purificată. Aceasta din urmă conţine şi un exces de reactivi, care, în general este cît mai mic posi-

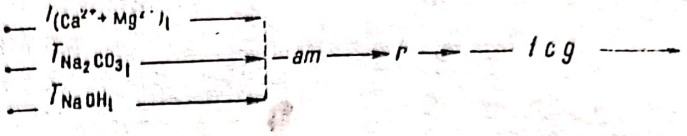


Fig. II.3.29 — Schema structurii procesului chimic specific purificării saramurii.

bil. Structura procesului este reprezentată prin schema din figura II.3.29. Prin r s-au notat reacţiile concomitente de formarea carbonatului de calciu şi hidroxidului de magneziu:

$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2Na^+$$

$$Mg^{2+} + 2NaOH = Mg(OH)_2 + 2Na^+$$

În cazul cînd se realizează cu viteză mare amestecarea moleculară în volum, reacţiile au loc în fiecare punct macroscopic al acestuia şi tot aici se formează şi germenii de carbonat de calciu şi de hidroxid de magneziu. La separarea simultană a acestor două săruri se formează, în conformitate cu datele existente, granule cu o structură şi compoziţie unitară şi nu granule de carbonat de calciu separate de altele de hidroxid de magneziu. Se poate presupune că are loc în primul rînd, formarea germenilor de carbonat de calciu şi respectiv a cristalelor care încep să crească. Pe suprafaţa acestor cristali are loc, în al doilea rînd, adsorbţia hidroxidului de magneziu şi, ca urmare, frînarea creşterii. În acelaşi timp se intensifică însă procesul de aglomerare, care duce la o granulă de formă alungită, în care cristalii mici de carbonat de calciu sînt legaţi prin cei de hidroxid de magneziu, care joacă rolul cimentului. La o agitare foarte intensă este impiedecată aglomerarea şi se pot obţine cristale separate de carbonat şi de hidroxid.

Se poate admite, pe baza datelor experimentale existente că procesul chimic decurge în trei etape: formarea suprasaturaţiei, inducţia şi lichidarea suprasaturaţiei. Mărimea granulelor solide depinde de factorii care influenţează valoarea suprasaturaţiei şi respectiv durata etapei de inducţie. Există încă puţine date cinetice asupra procesului chimic din cadrul purificării saramurii, în special asupra procesului chimic specific metodei hidroxisodice. Datele exprimentale existente arată că în general, există o puternică influenţă asupra vitezei de sedimentare şi gradului de îngroşare a şlamului, a excesului de reactivi, a ordinei introducerii reactivilor, a temperaturii şi în special a introducerii amorsei. Creşterea excesului de reactivi şi în special al hidroxidului de sodiu înrăutăţeşte capacitatea de depunere şi măreşte volumul şlamului. Influenţa ordinei de introducere a reactivilor depinde de raportul dintre ionii de magneziu şi calciu din saramura brută. După unele date, introducerea sodei în primul rînd duce la micşorarea vitezei de depunere, în cazul suspensiilor bogate în carbonat de calciu,

în timp ce introducerea hidroxidului îmbunătăţeşte capacitatea de depunere. O influenţă pozitivă puternică o are introducerea amorsei, respectiv reîntoarcerea parţială a şlamului. Datorită acestei influenţe se preferă realizarea în ultima vreme, a procesului chimic şi decantării într-un singur aparat. Datele practice arată, de asemenea, posibilităţile şi avantajele folosirii floculanţilor. Din lipsa datelor cinetice suficiente nu s-a putut încă efectua descrierea matematică a procesului.

3.4.3. Procesul tehnologic de purificare a saramurii.

Procesul tehnologic se poate realiza în două variante principale, după cum procesul chimic are loc cu sau fără amorsă. Fiecare din variantele principale poate firește avea variante noi, funcţie de metoda de purificare, de tipul reactoarelor şi aparatelor folosite. Cele mai răspîndite instalaţii de purificare sînt încă cele în care procesul chimic are loc fără amorsă. În figura II.3.30 este reprezentată schema instalaţiei de purificare prin metoda hidroxi-sodică folosită în ţara noastră. Saramura brută este trimisă, prin intermediul unei pompe centrifuge, din rezervoarele de sodă brută în rezervorul (*1*) plasat la înălţime. Pe aceeaşi platformă sînt situate şi rezervoarele (*2*) şi (*3*) pentru depozitarea fazelor lichide $[Na_2CO_3+NaCl+H_2O]_l$ şi $[NaOH+NaCl+H_2O]_l$. Prin căderea liberă şi prin intermediul

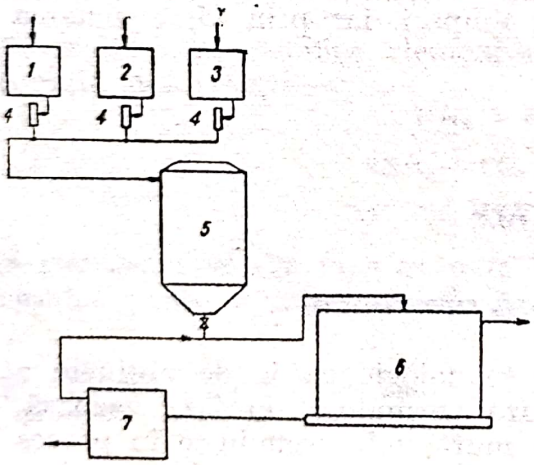


Fig. II.3.30 — Schema unei instalaţii pentru purificarea saramurii

1 — rezervor pentru saramura brută; *2,3* — rezervor pentru reactivi; *4* — dozatoare; *5* — reactor; *6* — decantor; *7* — decantor de nămol.

regulatoarelor de debit (*4*), cele trei faze lichide sînt aduse într-un colector tubular, în care are loc amestecarea rectivilor şi a saramurii brute timp de aproximativ 3—6 minute. Procesul chimic decurge, în cea mai mare parte, în reactorul (*5*). Faza lichidă intră tangenţial în acest reactor, pentru a se realiza o agitare potrivită. După un timp de staţionare a lichidului, care după date practice variază între 20—30 de minute, suspensia formată iese din reactor şi, prin cădere liberă, intră în tubul central al decantorului (*6*). Saramura purificată şi limpezită se urcă deversînd în jghiabul colector circular interior al decantorului şi, prin preaplin, iese din acesta şi se scurge

într-un rezervor tampon. Nămolul depus în conul decantorului se scurge şi se colectează în jghiabul circular exterior din care, prin cădere liberă, cade în rezervorul (7). În rezervorul de nămol (7) continuă decantarea. Soluţia de deasupra este retrimisă în decantor, iar nămolul este evacuat cu o pompă la canal.

Pentru caracterizarea celei de a doua variante principale a schemei tehnologice, care reprezintă cea mai modernă realizare a purificării saramurii,

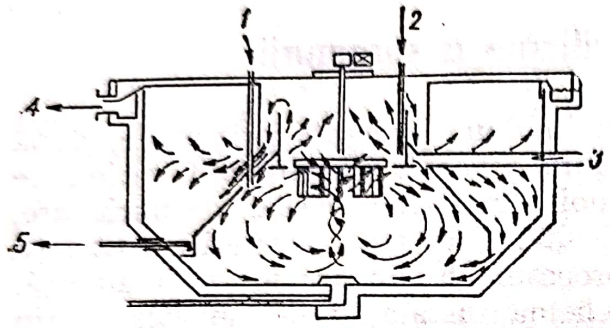


Fig. II.3.31 — Reactorul decantor pentru purificarea saramurii

1 — ştuţ pentru intrarea saramurii; *2* — ştuţ pentru intrarea reactivilor; *3* — ştuţ pentru intrarea agentului de floculare; *4* — ştuţ pentru evacuarea saramurii purificate; *5* — ştuţ pentru evacuarea nămolului.

se reprezintă în figura II.3.31 un tip de reactor-decantor, în care are loc simultan procesul chimic şi decantarea. Aceast aparat este prevăzut cu agitator şi pereţi despărţitori. Saramura brută este introdusă prin ştuţul (*1*) în interior şi anume în zona bogată în suspensie. În aceeaşi zonă se introduc şi reactivii prin (*2*), cît şi agentul de floculare prin (*3*). Prin (*4*) are loc evacuarea saramurii purificate şi limpezi, iar prin (*5*) evacuarea nămolului.

3.5. OBŢINEREA SARAMURII AMONIACALE

3.5.1. Gazele din care se recuperează amoniacul

În conformitate cu schema procesului tehnologic clasic de obţinere a sodei amoniacale, amoniacul se regenerează trecîndu-se în faza gazoasă, din care se extrage prin absorbţie în saramură, reîntorcîndu-se în proces sub formă de saramură amoniacală. Alături de gazele bogate în amoniac, obţinute în operaţia de regenerare a soluţiei mame rămase după separarea cristalelor de bicarbonat de sodiu, există şi gaze sărace în amoniac, care provin de la operaţiile de filtrare, carbonatare şi absorbţia principală. Datorită presiunilor, temperaturilor şi compoziţiilor diferite, gazele sărace nu se amestecă între ele ci se supun, fiecare separat, operaţiei de absorbţie numită frecvent spălarea gazelor sărace.

Gazele care se supun absorbţiei au, alături de amoniac şi bioxid de carbon, care trece de asemenea în saramură. Viteza de trecere a amoniacului fiind mai mare decît a bioxidului de carbon, gazele finale mai conţin tot-

Scanned with OKEN Scanner

deauna bioxid de carbon. Astfel, de exemplu, gazele care rezultă din spălătorul gazelor de la absorbție au o concentrație de aproximativ 75% CO_2 și la rîndul lor, pot fi întoarse la carbonatare.

3.5.2. Procesul de absorbție a amoniacului din gazele de la regenerarea soluției mame

3.5.2.1. Structura procesului

Faza gazoasă inițială are drept componenți principali amoniacul, bioxidul de carbon și apa. Această fază poate exista în stare gazoasă numai la temperaturi mai mari decît aceea corespunzătoare apariției fazei solide, care poate fi formată din carbamat, carbonat sau bicarbonat de amoniu. Această temperatură fiind situată între 325 și 330 °K, faza gazoasă inițială conține obișnuit o cantitate apreciabilă de apă. Pentru exemplificare, se indică următoarea compoziție a acestei faze în fracții molare: $x_{NH_3} = 0{,}65$, $x_{CO_2} = 0{,}12$ și $x_{H_2O} = 0{,}23$. Faza lichidă inițială o constituie saramura rezultată în operația de purificare.

Ecuația caracteristică a procesului se poate scrie sub forma:

$$[NH_3 + CO_2 + H_2O + A'']_g + [NaCl + H_2O]_l \rightarrow [A'' + CO_2 + NH_3 + H_2O]_g +$$
$$+ [NaCl + NH_4OH + NH_2COONH_4 + (NH_4)_2CO_3 + H_2O]_l.$$

Procesele macroscopice elementare de transformare implicate în această ecuație sînt reacțiile:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH$$
$$2NH_3 + CO_2 \rightleftarrows NH_2-COO-NH_4$$
$$NH_2COO-NH_4 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3.$$

și trecerea apei din faza gazoasă în faza lichidă. Structura de bază a procesului poate fi reprezentată prin schema din figura II.3.32. Alături și

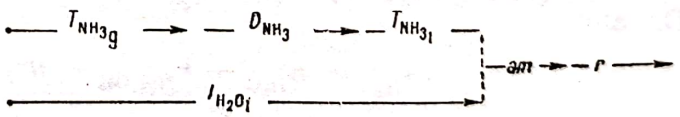


Fig. II.3.32 — Structura de bază a procesului principal de absorbție.

concomitent cu acest proces, are loc și un alt proces chimic secundar a cărui structură este reprezentată în figura II.3.33. Se poate considera, în cercetarea procesului global de absorbție, că absorbția are loc după procesul principal și că desfășurarea acestuia este influențată de procesul chimic secundar de absorbție.

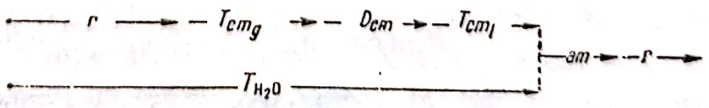


Fig. II.3.33 — Structura procesului chimic secundar de absorbție.

Procesul global de absorbţie, ca şi cel de condensare, are loc cu degajare de căldură. Cantitatea de căldură degajată, în procesul obţinerii saramurii amoniacale cu concentraţia necesară, este prea mare pentru a se putea efectua procesul adiabatic şi într-o singură etapă. De aceea, se foloseşte răcirea intermediară şi uneori răcirea concomitentă cu desfăşurarea procesului.

Contactul dintre fazele reactant se poate realiza după oricare dintre modelele hidrodinamice specifice procesului tip dizolvare şi reacţie. În liniile contemporane de fabricare a sodei amoniacale se folosesc cu precădere stratul cu umplutură şi talerul cu unul sau cu mai multe clopote, cît şi talerul cu sită.

3.5.2.2. Stoichiometria, echilibrul şi cinetica procesului

În conformitate cu ecuaţia caracteristică, luată în consideraţie, se pot defini următoarele variabile stoichiometrice:

$$\eta_{NH_3} = \frac{n^{o1}_{NH_3} - n^{1}_{NH_3}}{n^{o1}_{NH_3}} = \frac{n^{o1}_{H_2O} - n^{1}_{H_2O}}{n^{o1}_{NH_3}} = \frac{n^{1}_{NH_4OH}}{n^{o1}_{NH_3}} \qquad \text{(II.3.57)}$$

$$\eta_{CO_2} = \frac{n^{o}_{CO_2} - n_{CO_2}}{n^{o}_{CO_2}} = \frac{n^{o2}_{NH_3} - n^{2}_{NH_3}}{0{,}5\, n^{o}_{CO_2}} = \frac{n^{2}_{NH_2COONH_4}}{n^{o}_{CO_2}}; \qquad \text{(II.3.58)}$$

$$\eta_{NH_2COONH_4} = \frac{n^{o3}_{NH_2COONH_4} - n^{3}_{NH_2COONH_4}}{n^{o3}_{NH_2COONH_4}} = \frac{n^{o3}_{H_2O} - n^{3}_{H_2O}}{n^{o3}_{NH_2COONH_4}} = \frac{n^{3}_{(NH_4)_2CO_3}}{n^{o3}_{NH_2COONH_4}}; \qquad \text{(II.3.59)}$$

$$\overline{\eta}_{H_2O} = \frac{n^{[]g}_{H_2O}}{n^{T}_{H_2O}} \qquad \text{(II.3.60)}$$

De aici:

$$n_{H_2O} = n^{o}_{H_2O} - n_{NH_4OH} - n^{o}_{CO_2}\eta_{CO_2}\eta_{NH_2COONH_4}$$

$$n_{NH_3} = \eta^{o}_{NH_3} - n_{NH_4OH} - \frac{1}{2}n^{o}_{CO_2}\eta_{CO_2}$$

$$n^{1}_{NH_4OH} = n_{NH_4OH}$$

$$n_{CO_2} = n^{o}_{CO_2} - n^{o}_{CO_2}\eta_{CO_2}$$

$$n_{NH_2COONH_4} = n^{o}_{CO_2}\eta_{CO_2} - n^{o}_{CO_2}\eta_{CO_2}\eta_{NH_2COONH_4}$$

$$n_{(NH_4)_2CO_3} = n^{o}_{CO_2}\eta_{CO_2}\eta_{NH_2COONH_4}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuaţiile de bilanţ ale componentelor din faza gazoasă sînt de forma:

$$n_{NH_3[]_g} = n_{NH_3} = n^o_{[]_g} x^o_{NH_3} - n_{[]_l} x_{NH_4OH[]_l} - \frac{1}{2} n^o_{[]_g} x^o_{CO_2} \eta_{CO_2} =$$

$$= n^o_{[]_g} \left(x^o_{NH_3} - \frac{n_{[]_l}}{n_{[]_g}} x_{NH_4OH[]_l} \frac{1}{2} x^o_{CO_2[]_g} \eta_{CO_2} \right);$$

$$n_{H_2O[]_g} = n^o_{H_2O} \bar{\eta}_{H_2O}$$

$$n_{CO_2[]_g} = n_{CO_2} = n^o_{[]_g} x^o_{CO_2} - n^o_{[]_g} x^o_{CO_2} \eta_{CO_2};$$

$$n_{A''[]_g} = n^o_{A''[]_g}.$$

Ecuaţiile de bilanţ ale componentelor din faza lichidă sînt:

$$n_{NH_4OH} = n_{NH_4OH}$$

$$n_{NH_2COONH_4} = n^o_{[]_g} x^o_{CO_2} \eta_{CO_2} - n^o_{[]_g} x^o_{CO_2} \eta_{CO_2} \eta_{NH_2COONH_4};$$

$$n_{(NH_4)_2CO_3} = n^o_{[]_g} x^o_{CO_2} \eta_{CO_2} \eta_{NH_2COONH_4};$$

$$n_{H_2O} = n^o_{H_2O} - n^o_{H_2O} \bar{\eta}_{H_2O} - n_{NH_4OH} - n^o_{CO_2} \eta_{CO_2} \eta_{NH_2COONH_4} =$$

$$= n^o_T x^o_{H_2O} - n^o_T \bar{\eta}_{H_2O} - n_{[]_l} x_{NH_4OH[]_l} - n^o_{[]_g} x^o_{CO_2} \eta_{CO_2} \eta_{NH_2COONH_4}$$

$$n_{NaCl[]_l} = n^o_{NaCl[]_l}$$

Valorile η_{NH_3}, η_{CO_2}, $\eta_{NH_2COONH_4}$ şi $\bar{\eta}_{H_2O}$ la echilibru se stabilesc obişnuit prin experimentare directă. Datele experimentale obţinute se generalizează prin reprezentarea echilibrului lichid — vapori în sistemul ternar $CO_2 - NH_3 - H_2O$.

Adeseori se indică presiunile parţiale de echilibru ale bioxidului de carbon şi ale amoniacului la diferite temperaturi, funcţie de gradul de carbonatare al soluţiei sau de conţinutul total de bioxid de carbon în soluţie. În figura

Scanned with OKEN Scanner

II.3.34 este reprezentată o astfel de diagramă. Se constată creşterea presiunii parţiale de echilibru a bioxidului de carbon şi scăderea celei a amoniacului cu mărirea concentraţiei totale a bioxidului de carbon în soluţie. Pre-

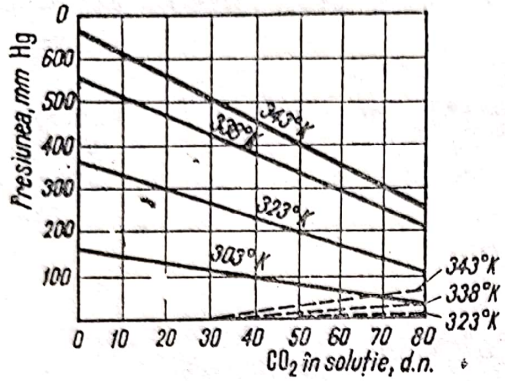


Fig. II.3.34 — Valorile p_{NH_3} (liniile pline) şi p_{CO_2} (linii punctate) deasupra saramurii amoniacale care conţine 85 d.n. NaCl şi 100 d.n. NH_3 la diferite temperaturi.

siunea parţială a amoniacului din gazele rezultate la regenerarea soluţiei mame permite obţinerea saramurii amoniacale cu concentraţia în amoniac cerută de procesul de carbonatare.

În operaţia de obţinere a saramurii amoniacale este posibilă apariţia fazei solide formate din clorură de sodiu. În figura II.3.35, este reprezentată

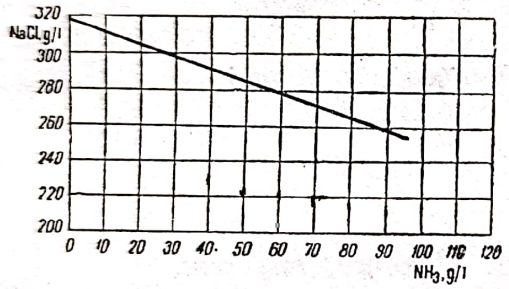


Fig. II.3.35 — Echilibrul lichid-solid în sistemul $NaCl—NH_4OH—H_2O$.

diagrama echilibrului lichid-solid în sistemul $NaCl—NH_4OH—H_2O$ la temperatura de 293°K. Obişnuit, cantitatea de apă condensată compensează scăderea solubilităţii clorurii de sodiu şi nu are loc cristalizarea în reactorul de absorbţie.

Există relativ puţine date asupra influenţei bioxidului de carbon asupra vitezei absorbţiei amoniacului în saramură. Cinetica absorbţiei amoniacului în apă, proces al cărui mecanism macrocinetic este cel indicat în schema din figura II.3.32 este bine cunoscută. Viteza reacţiei este totdeauna mare şi, ca urmare, aceasta are loc la suprafaţa de contact, suprapunîndu-se dizolvării amoniacului. În cazul folosirii metodelor de contact obişnuite între lichid şi gaz, procesul se desfăşoară după modelul macrocineti transfer amoniac prin faza gazoasă.

În literatura consacrată absorbţiei amoniacului în apă sînt indicate numeroase diagrame şi ecuaţii pentru calculul coeficientului de absorbţie.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, O. Dwyer şi B. Dodge stabilesc experimental pentru stratul cu umplutură din inele ceramice, ecuaţia:

$$Kg \cdot s = 0{,}076 W_g^{0,57}\, g \cdot W_l^{0,41}.$$

$Kg \cdot s$ este produsul dintre coeficientul total de absorbţie şi suprafaţa specifică a umpluturii (kmol/m³. oră. at); W_g şi W_l — vitezele fictive masice ale gazului şi lichidului (kg/m². oră). Descrierea matematică a procesului într-un strat cu umplutură, la desfăşurarea acestuia după modelul macrocinetic transfer prin faza gazoasă, se poate face apelînd la reactorul cu deplasare ideală.

3.5.3. Schema procesului tehnologic de obţinere a saramurii amoniacale

Instalaţia de absorbţie este alcătuită din absorbitorul principal şi din spălătoarele gazelor de absorbţie, carbonatare şi filtrare. În absorbitorul principal se absoarbe aproximativ 80 % din amoniacul total. Prin absorbţia amoniacului are loc scăderea solubilităţii clorurii de sodiu, mărirea volumului soluţiei şi încălzirea saramurii amoniacale. În absorbitorul principal se condensează o mare cantitate de vapori de apă existenţi în gazele provenite de la regenerarea amoniacului. Deşi în instalaţia de absorbţie se introduce o saramură aproape saturată, cu 305-310gNaCl/l, prin absorbţia amoniacului nu se atinge saturarea şi depunerea clorurii de sodiu. Creşterea volumului saramurii prin condensarea vaporilor de apă şi absorbţia amoniacului face ca, cu toată scăderea solubilităţii prin absorbţie, concentraţia clorurii de sodiu în saramura amoniacală să rămînă departe de saturare. Deoarece absorbţia şi condensarea vaporilor de apă sînt procese exoterme, are loc o degajare puternică de căldură. Căldura care se degajă ar putea să ridice temperatura soluţiei cu aproximativ 90 grade. Pentru a se putea realiza procesul de absorbţie se efectuează obişnuit răcirea intermediară a lichidului şi gazului în interiorul absorbitorului principal sau a lichidului în exteriorul acestuia. Răcirea intermediară exterioară a gazului este o metodă puţin folosită. Absorbţia în spălătoare nu are nevoie de răcire. Schemele instalaţiilor de absorbţie se pot deosebi între ele prin metoda de răcire folosită, prin modul de contact dintre faza lichidă şi gazoasă, după modul în care sînt plasate diferitele aparate ale instalaţiei etc.

În figura II.3.36 este reprezentată schiţa unei instalaţii de absorbţie cu răcire exterioară a lichidului din absorbitorul principal. Din rezervorul de saramură purificată (*1*) pleacă trei curente de saramură şi anume: un curent cu aproximativ 10 % NaCl către spălătorul de la absorbţie (*5*), un curent cu aproximativ 15 % NaCl către spălătorul gazelor de la filtre (*2*) şi un curent cu circa 75 % către spălătorul gazelor de la carbonatare. Absorbitorul principal (*4*), cu spălătorul gazelor de la carbonatare (*3*) şi

Scanned with OKEN Scanner

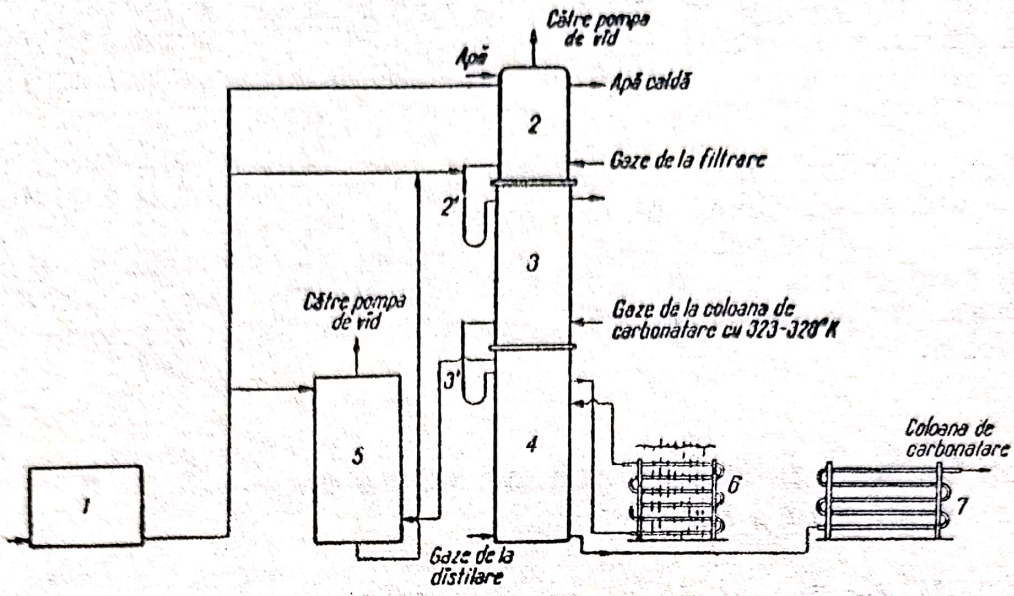


Fig. II.3.36 — Instalaţia de absorbţie cu răcirea intermediară exterioară a lichidului

1 — rezervor de saramură purificată; 2 — spălătorul gazelor de la filtre; 2'3' — sifon; 3 — spălătorul gazelor de la coloana de carbonatare; 4 — saturator; 5 — spălătorul gazelor de la saturator; 6,7 — răcitoare.

de la filtre (2) alcătuiesc coloana de absorbţie. Saramura amoniacală care rezultă din spălătorul gazelor de la filtre se amestecă cu aceea rezultată în spălătorul gazelor de la absorbţie şi cu saramura proaspătă şi amestecul rezultat se scurge prin sifonul (2') în spălătorul gazelor de la carbonatare şi de aici, prin sifonul (3') în absorbitorul principal. Sifoanele sînt necesare deoarece fiecare aparat lucrează la presiune diferită. După absorbţia efec-

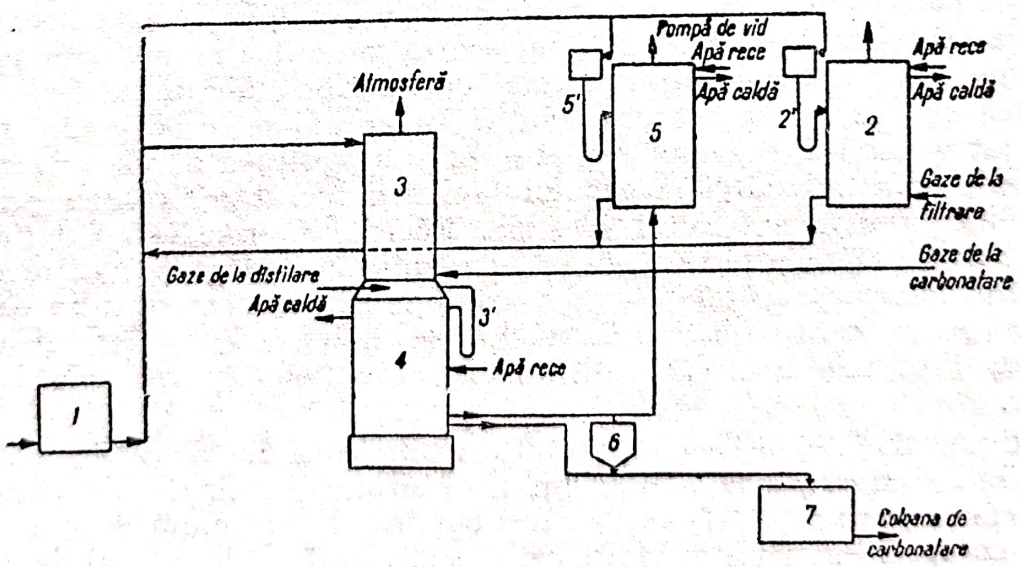


Fig. II.3.37 — Instalaţia de absorbţie cu răcire intermediară interioară.

1 — rezervor de saramură purificată; 2 — spălătorul gazelor de la filtru; 2,'3',5' — sifoane; 3 — spălătorul gazelor de la carbonatare; 4 — saturator; 5 — spălătorul de gaze de la saturator; 6 — separator de picături; 7 — rezervor tampon.

Scanned with OKEN Scanner

tuată în partea superioară a absorbitorului principal, saramura amoniacală este răcită în răcitorul cu serpentine (*6*) stropit cu apă şi apoi readusă în absorbitor. Final, înainte de intrare în coloana de precarbonatare, saramura amoniacală este răcită într-un răcitor de acelaşi tip (*7*).

În figura II.3.37, este reprezentată schiţa unei instalaţii de absorbţie cu răcire intermediară interioară. De această dată coloana de absorbţie este formată numai din absorbitorul principal (*4*) şi din spălătorul gazelor de la carbonatare (*3*); spălătorul gazelor de la filtrare (*2*) şi de la absorbţie (*5*) sînt plasate separat. Răcirea saramurii amoniacale şi a gazelor, care se deplasează în echicurent de la partea superioară către partea inferioară a absorbitorului principal, are loc direct într-un schimbător de căldură cu ţevi plasat în zona de mijloc a reactorului. Agentul de răcire este apa sau saramura. Dezavantajul acestui mod de răcire constă în formarea unor cruste pe ţevile de răcire.

3.6. REGENERAREA AMONIACULUI

3.6.1. Posibilităţi de valorificare a soluţiei mame

Din suspensia care rezultă din coloanele de precipitare se separă faza solidă prin filtrare sau centrifugare. Datorită greutăţilor existente în construcţia unor centrifuge eficiente, se foloseşte în largă măsură filtrarea şi anume, prin intermediul filtrelor rotative cu vid şi cu acţiune continuă. Pentru a obţine sodă cît mai curată turta de pe filtru se spală cu apă pură în aşa fel, încît să se dizolve cît mai puţin $NaHCO_3$ şi să se dilueze cît mai puţin soluţia.

Soluţia mamă, rămasă după separarea cristalelor, poate fi reprezentată astfel:

$$[NH_4Cl + NH_4OH + NH_4HCO_3 + NaHCO_3 + NaCl + H_2O]_l$$

Pentru exemplificare, se indică în tabelul II.3.3, compoziţia unei astfel de soluţii. Valorificarea soluţiei mame poate fi efectuată prin obţinerea clorurii de amoniu solide şi prin regenerarea amoniacului. Se folosesc astăzi ambele posibilităţi. Clorura de amoniu se separă însă parţial dato-

Tabelul II.3.3

Componenţi	g/l.	Componenţi	g/l.
NH_4Cl	180—200	$NaHCO_3$	6—8
NH_4HCO_3	90—100	CO_2	40—50
NaCl	70—80	sulfură	0,01 d.n.—0,02 d.n.

rită domeniilor restrînse de utilizare. Pentru separare se foloseşte, mai ales, metoda concentrării soluţiei mame prin evaporare. Cantitatea principală din soluţia mamă este folosită pentru regenerarea amoniacului.

Principala metodă folosită pentru regenerarea amoniacului constă în desorbţia amoniacului liber şi semilegat, transformarea clorurii de amoniu cu var în clorură de calciu şi desorbţia amoniacului liber format. Alături de amoniac se desoarbe şi bioxidul de carbon. Se obţine final, folosindu-se această metodă, o fază gazoasă cu amoniac şi bioxid de carbon şi o fază lichidă cu clorură de calciu şi clorură de sodiu netransformată. Faza lichidă finală se obţine sub formă aşa de diluată, încît, nu s-au găsit metode economice eficiente pentru separarea şi valorificarea clorurilor de calciu şi sodiu. Din această cauză, metoda duce la pierderea integrală a clorului şi a circa 25% sodiu din clorura de sodiu folosită ca materie primă. Această situaţie, impune, deşi saramura de sondă se poate obţine la un preţ mic, cercetări pentru găsirea altor metode de valorificare. Printre acestea din urmă se situează metoda obţinerii clorurii de amoniu solide, descompunerea acesteia cu reîntoarcerea amoniacului în proces şi dirijarea acidului clorhidric pentru obţinerea clorului.

3.6.2. Regenerarea amoniacului cu formarea clorurii de calciu

3.6.2.1. Separarea amoniacului liber şi semilegat

Procesul de separare a amoniacului şi bioxidului de carbon poate fi reprezentat prin ecuaţia caracteristică:

$$[NH_4OH + NH_4HCO_3 + NaHCO_3 + H_2O + A'']_l \rightarrow [A'' + H_2O]_l + \\ + [CO_2 + NH_3 + H_2O]_g \qquad (II.3.61)$$

Reacţiile chimice implicate pot fi scrise sub forma:

$$NaHCO_3 + NH_4Cl \rightleftarrows NaCl + NH_4HCO_3$$

$$2NH_4HCO_3 \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows NH_2-COONH_4 + H_2O$$

$$NH_2-COONH_4 \rightleftarrows 2NH_3 + CO_2.$$

Clorura de amoniu şi de sodiu din soluţie influenţează în mică măsură procesul şi de aceea au fost incluse în inerte A''. Alături de reacţiile chimice menţionate au loc şi procesele de transformare: trecerea amoniacului din faza lichidă în faza gazoasă prin intermediul reacţiei

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

cît şi trecerea apei din faza lichidă în cea gazoasă ca proces fizic.

Scanned with OKEN Scanner

Procesul este endoterm. Soluţia trebuie încălzită şi trebuie să i se furnizeze căldura necesară desfăşurării proceselor de transformare menţionate. Pentru favorizarea desorbţiei prin trecerea unui inert, schimbul de căldură se realizează direct prin intermediul aburului. Preîncălzirea soluţiei mame se face indirect, pe seama căldurii gazelor finale.

Problemele de stoichiometrie, echilibru şi cinetice sînt similare cu cele tratate în cadrul absorbţiei. Aşa de exemplu, problemele de echilibru se referă tot la sistemul $CO_2—NH_3—H_2O$, numai că interesează un alt interval de temperatură şi de presiune.

3.6.2.2. Procesul descompunerii clorurii de amoniu

Acest proces poate fi redat prin intermediul ecuaţiei caracteristice:

$$[NH_4Cl + NaCl + H_2O]_l + [Ca(OH)_2]_s + [Ca(OH)_2 + H_2O]_l \rightarrow$$
$$\rightarrow [NH_4OH + CaCl_2 + NaCl + H_2O]_l \qquad (II.3.62)$$

Reacţia corespunzătoare este de forma:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_4OH + CaCl_2.$$

În reactorul industrial sînt posibile şi următoarele reacţii secundare:

$$Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2NaOH$$

$$(NH_4)_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NH_4OH$$

Sulfatul de sodiu se găseşte în soluţia mamă datorită existenţei SO_4^{2-} în saramura de sondă, iar $(NH_4)_2CO_3$ numai dacă îndepărtarea prealabilă n-a fost completă. Aceste reacţii sînt urmate de cristalizare şi de eventuala depunere a solidului pe pereţii reactorului. Ecuaţia caracteristică presupune folosirea hidroxidului de calciu sub forma laptelui de var. Pentru a se evita introducerea apei, inerentă la folosirea laptelui de var, s-au făcut încercări pentru folosirea hidroxidului de calciu solid sau sub formă de pastă.

Efectul termic este neglijabil. Procesul face parte din tipul dizolvare-reacţie şi se desfăşoară într-un reactor tip agitare. Alături de reacţia chimică au loc şi procesele de trecere a amoniacului şi apei din faza lichidă în faza gazoasă. Ecuaţiile de bilanţ ale componentelor din faza gazoasă şi lichidă, ca şi ecuaţiile de bilanţ ale fazelor se alcătuiesc pe baza celor trei procese de transformare menţionate. Reacţia este ireversibilă. Problemele de echilibru sînt cele referitoare la trecerea amoniacului şi apei în faza gazoasă. Date experimentale şi practice dovedesc că viteza procesului este destul de mare în comparaţie cu procesele din reactorul de desorbţie. Nu există încă date asupra modelului macrocinetic după care se desfăşoară procesul şi, ca urmare, nici asupra descrierii matematice.

Scanned with OKEN Scanner

3.6.2.3. Procesul obținerii laptelui de var

Ecuația caracteristică a procesului de obținere a laptelui de var este de forma:

$$[CaO + A'']_s + [H_2O]_l \rightarrow [Ca(OH)_2]_s + [Ca(OH)_2 + H_2O]_l + [A'']_s \qquad (II.3.63)$$

Reacția corespunzătoare fiind dată prin ecuația

$$CaO + H_2O \rightleftarrows Ca(OH)_2$$

Obținerea laptelui de var se realizează, așa dar, prin intermediul procesului de hidratare și a procesului de dizolvare parțială a hidroxidului de calciu în apă. Procesul global se efectuează în două etape: prima etapă ca proces tip dizolvare-reacție și cea de a doua etapă ca proces tip dizolvare-reacție-formare și creștere de germeni. În cea de a doua etapă pe granula de oxid de calciu se formează treptat crustă de hidroxid de calciu. Reacția de hidratare este puternic exotermă și are viteză mare. De aceea, viteza de degajare a căldurii poate depăși viteza de eliminare și ca urmare, crește temperatura suprafeței de reacție. Această creștere provoacă o vaporizare locală rapidă, urmată de explozia granulei.

Există puține cercetări consacrate cineticii procesului de hidratare a oxidului de calciu cu obținerea laptelui de var. Nu este posibilă încă descrierea matematică a acestui proces. Pentru realizarea lui la scară industrială se folosește fie un reactor cu agitare, fie așa numita tobă de stingere a varului, similare celor folosite în procesul de caustificare. La stingerea varului se folosește apă caldă cu 323-340 °K și ca urmare, se obține un lapte de var suficient de concentrat și la o temperatură suficient de înaltă. În mod obișnuit laptele de var se obține cu 250-280 g oxid de calciu activ/l. Viteza procesului depinde, ca și viteza caustificării, de calitatea varului. Aceasta, la rîndul ei, este funcție de sortul de calcar folosit, de temperatura și durata de calcinare a calcarului, de impuritățile care trec în varul obținut prin calcinare.

3.6.2.4. Procesul desorbției amoniacului din soluția rezultată după descompunerea clorurii de amoniu

Acest proces poate fi reprezentat prin următoarea ecuație caracteristică:

$$[NH_4OH + H_2O + A'']_l \rightarrow [NH_3 + H_2O]_g + [A'' + H_2O]_l \qquad (II.3.64)$$

Datele experimentale au arătat că clorura de calciu și de sodiu au o influență neglijabilă asupra desfășurării procesului. Din această cauză procesul poate fi considerat ca proces de desorbție a amoniacului în siste-

mul binar NH_3—H_2O. Există date de echilibru şi cinetice suficiente pentru descrierea matematică a acestui proces.

În reactorul industrial, acest proces este însoţit de procesele de cristalizare indicate mai sus, de depunere a solidului şi formare de cruste dăunătoare pe pereţii reactorului. Încrustarea aparatului depinde de construcţia lui, de calitatea laptelui de var, şi de regimul termic menţinut la funcţionare. Reducerea formării cristalelor se poate realiza prin folosirea unui regim de lucru „cald" sau a unui regim de lucru „rece". În primul caz soluţia care pătrunde în reactor are o temperatură de cca 375°K, iar laptele de var circa 360°K. În aceste condiţii, sulfatul de calciu cristalizează în volum. În cel de al doilea caz, soluţia care pătrunde în reactorul pentru descompunerea clorurii de amoniu are o temperatură de numai 360°K. De această dată se poate obţine o soluţie, în care nu se atinge suprasaturaţia critică în sulfat. La regimuri de temperatură intermediare se accelerează formarea cristalelor.

3.6.2.5. Schema procesului tehnologic de regenerare a amoniacului cu formare de clorură de calciu

Schema procesului tehnologic de regenerare a amoniacului din soluţia mamă de la filtre este reprezentată în figura II.3.38. Soluţia mamă este preîncălzită pe seama gazelor rezultate în proces şi apoi este dirijată în reactorul pentru desorbţia amoniacului liber şi semilegat. Faza lichidă rezultată este introdusă în reactorul pentru descompunerea clorurii de amoniu (*3*) în care se aduce şi laptele de var din reactorul de stingere a varului şi respectiv amestecătorul laptelui de var (*4*). Soluţia rezultată trece în reactorul pentru desorbţia amoniacului, care a fost iniţial legat în clorura de amoniu (*5*) şi, după separarea amoniacului, soluţia reziduală trece în vasul de expansiune (*6*). Soluţia trecînd din reactorul (*5*) la partea inferioară a căruia se găseşte la presiune, în vasul (*6*), care se găseşte la presiune atmosferică, se evaporă intens furnizînd o anumită cantitate de abur. Din vasul de expansiune soluţia reziduală este trecută printr-un sistem de

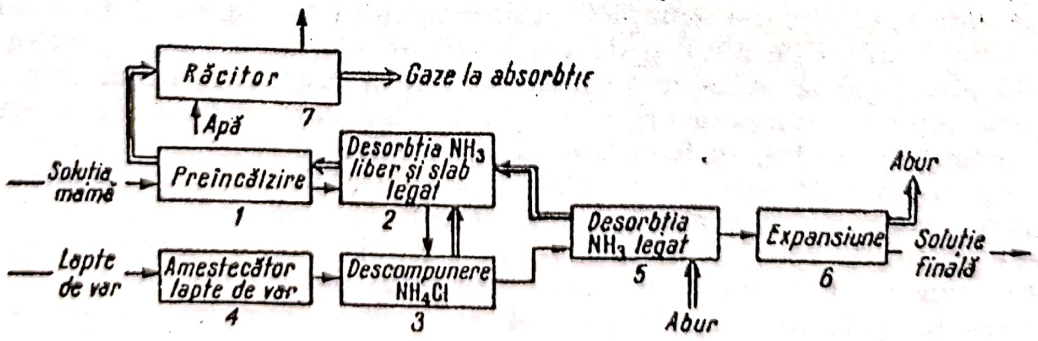


Fig. II.3.38 — Schema procesului de regenerare a amoniacului din soluţia rezultată la filtrare.

decantoare şi apoi eliminată într-un rîu. Alimentarea instalaţiei de regenerare cu abur se face prin introducerea acestuia la partea inferioară a aparatului pentru desorbţia amoniacului (*5*). În majoritatea cazurilor se utilizează aburul uzat de la maşinile cu abur ale compresoarelor, la care se adaugă abur de la turbinele centralelor electrice, avînd o presiune de 0,8—2,0 atm. Consumul de abur este de 1,5—1,8 t. abur/t. sodă. Faza gazoasă rezultată se ramifică : curentul principal trece direct şi cel secundar indirect, prin reactorul de descompunere a clorurii de amoniu, în reactorul pentru desorbţie (*2*). Gazele care ies din acest reactor cedează căldură soluţiei mame în preîncălzitorul (*1*), un schimbător de căldură cu ţevi şi sînt răcite într-un schimbător de căldură similar (*7*) şi apoi aspirate către absorbţie. Faza gazoasă se mişcă prin aparatele şi reactoarele instalaţiei de regenerare datorită vidului, creat de pompa de vid de la absorbţie. Schimbul de căldură are loc obişnuit de la faza gazoasă la faza lichidă.

În instalaţiile industriale există totdeauna şi cantităţi importante de soluţii amoniacale, în special cele obţinute la separarea amoniacului din gazele rezultate prin calcinarea bicarbonatului. Din această cauză se efectuează regenerarea amoniacului şi din aceste soluţii într-o instalaţie separată. În această instalaţie aparatul principal îl constituie coloana de desorbţie. Gazele obţinute în acest aparat sînt introduse în instalaţia principală de regenerare, sau sînt răcite şi trimise direct la absorbţie. Lichidul rezultat în desorber trece printr-un vas de expansiune şi este colectat ; poate fi utilizat pentru spălarea gazelor, ca purtător de căldură etc.

Schemele procesului tehnologic de regenerare a amoniacului pot varia, de la o uzină la alta, prin regimul de lucru, prin tipurile de aparate şi reactoare folosite, prin amplasarea aparatelor şi rectoarelor, etc. În unele uzine lipsesc unele din etapele indicate în schema tehnologică de bază ; experienţa a arătat că astfel de lipsuri duc totdeauna la înrăutăţirea desfăşurării procesului.

3.6.2.6. Caracteristicele procesului tehnologic, tipurile de aparate şi reactoare

Regimul de lucru în instalaţia de regenerare trebuie să asigure o productivitate mare, eliminarea completă a amoniacului şi a bioxidului de carbon, un consum minim de abur şi de var, o răcire satisfăcătoare a gazelor care trec la absorbţie şi evitarea formării rapide a crustelor. Rolul important îl joacă regimul temperaturilor şi presiunilor care depind de presiunea şi consumul aburului, de construcţia aparatelor şi reactoarelor care alcătuiesc instalaţia de regenerare. Folosirea aburului de joasă presiune cere realizarea contactului dintre faze în desorbitoare după modelul stratului cu umplutură, în timp ce aburul de presiune înaltă permite folosirea şi a reactoarelor cu barbotare. Folosirea aburului de presiune mare duce la ridicarea temperaturilor şi în general ,la o viteză mai mare a proceselor. Datele practice arată de asemenea, că regenerarea sub presiune este metoda cea mai raţională din punct de vedere tehnic şi economic.

Scanned with OKEN Scanner

Condiţiile pe care trebuie să le asigure regimul de lucru pot fi îndeplinite cu atît mai complet, cu cît volumul soluţiilor introduse în instalaţia de regenerare este mai mic şi cu cît odată cu hidroxidul de calciu se introduce mai puţină apă. Volumul soluţiei mame este cu atît mai mic cu cît calitatea cristalelor de bicarbonat este mai bună şi cu cît funcţionarea filtrelor este mai bună. Datele practice arată că se poate ajunge la 5,0—5,5 m³ soluţie de filtrare pentru o tonă de sodă. Soluţia diluată, care este introdusă în instalaţia mică de regenerare, reprezintă o soluţie apoasă de carbonat şi carbonat acid de amoniu şi sodiu, cu un conţinut mic de clorură de sodiu. Volumul acestei soluţii variază de la 0,5 la 0,8 m³ la 1 tonă sodă. Laptele de var are obişnuit o concentraţie de 180—220 d.n. CaO şi consumul lui este obişnuit de 2,0—2,5 m³/t sodă. Pentru micşorarea cantităţii de apă este necesar să se prepare laptele de var cu o concentraţie cît mai mare. Se poate pune problema introducerii directe, în reactorul de descompunere a clorurii de amoniu şi a varului. Prin aceasta s-ar ajunge la o micşorare a volumului soluţiei rezultate în reactor cu circa 2—3 m³. Încercările de construcţie a reactorului pentru descompunerea clorurii de amoniu alimentat cu var solid nu au dus la rezultate care să permită introducerea acestora la scară industrială.

Aparatele şi reactoarele care alcătuiesc instalaţia de regenerare, numite impropriu în industria sodei instalaţia sau coloana de distilare, nu au suferit în timp modificări importante. Aparatul pentru desorbţia amoniacului, eliberat în reactorul de descompunere a clorurii de amoniu, numit în industria sodei „distilator", este o coloană cu talere şi clopote. Tipul talerului a fost puţin mofidicat în timp. În figura II.3.39, este reprezentată o sec-

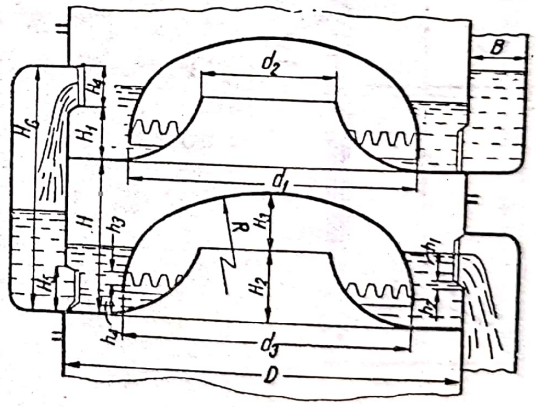


Fig. II.3.39 — Secţiune prin coloana de desorbţie finală.

ţiune printr-o astfel de coloană de desorbţie, cu talere cu un singur clopot, cu fund curbat şi cu deversoare exterioare între compartimente. Coloana are 10—13 talere. Construcţia talerelor şi deversoarelor trebuie să asigure, în afara contactului dintre faze, o încrustare cît mai redusă şi să permită o curăţire uşoară. Tipul talerului indicat în figura II.3.39 este încă cel mai răspîndit. Construcţia şi amplasarea deversoarelor are o influenţă esenţială asupra încrustării şi funcţionării coloanei. Cele mai răspîndite sînt deversoarele exterioare, cu o formă care asigură o viteză mărită a lichidului la

Scanned with OKEN Scanner

partea inferioară. Pentru calculul coloanei se consideră că soluţia corespunde sistemului binar $NH_3—H_2O$. Pe această bază, se determină numărul de „talere teoretice" prin intermediul diagramei sistemului binar concentraţia amoniacului în faza lichidă şi gazoasă, sau, mai exact, entalpie-compoziţie.

Reactorul pentru desorbţia amoniacului liber şi semilegat din soluţa mamă preîncălzită este obişnuit o coloană cu umplutură sau o coloană cu talere sau combinat umplutură şi talere. Cele mai răspîndite talere sînt cele cu mai multe clopote. De această dată lichidul care trece prin aparat nu conţine particule solide şi nu formează depozite. De aceea construcţia reactorului este aceea obişnuită unei coloane cu umplutură sau cu talere. Pentru calculul acestor coloane se consideră, de această dată, că soluţia corespunde sistemului ternar $NH_3—CO_2—H_2O$. Numărul de „talere teoretice" se determină folosind aceleaşi tipuri de diagrame, însă referitoare la sistemul ternar menţionat.

Pentru descompunerea clorurii de amoniu se foloseşte un reactor cu agitare. Se folosesc agitatoare cu cadru, cu lanţuri, cu elice, etc. În figura II.3.40, este reprezentat un reactor cu un agitator de forma unui cadru dreptunghiular (*1*). Fundul reactorului are o formă sferică. Agitatorul se găseşte la o distanţă de 25 mm de pereţii reactorului şi se roteşte cu 1,675 rad/s. Prin aceasta se realizează o curăţire continuă şi eficace a pereţilor. Reactorul este prevăzut cu ştuţurile de intrare a soluţiei cu clorură de amoniu (*2*), plasat puţin sub suprafaţa lichidului, de intrare a laptelui de var (*3*), de ieşire a lichidului (*4*) şi a gazului (*5*).

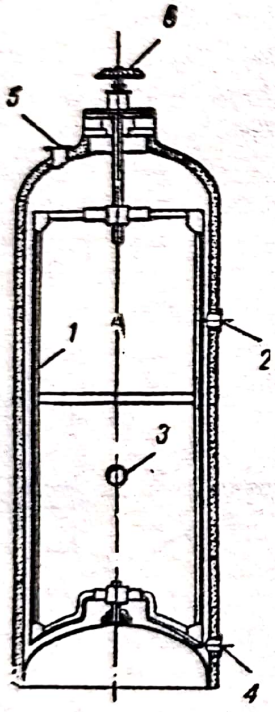


Fig. II.3.40 — Reactorul pentru descompunerea clorurii de amoniu.

1 — agitator; *2* — ştuţ de intrare a soluţiei de clorură de amoniu; *3* — ştuţ pentru intrarea laptelui de var; *4* — ştuţ de ieşire a lichidului; *5* — ştuţ pentru ieşirea gazului; *6* — dispozitiv de antrenare a agitatorului.

Preîncălzitorul, numit şi condensatorul distilatorului, şi răcitorul de gaze au o construcţie similară şi anume aceea a unui schimbător de căldură special cu ţevi orizontale. Diferitele tipuri constructive se deosebesc în funcţie de direcţia de mişcare a gazului şi lichidului; gazul se mişcă în spaţiul intertubular de jos în sus, iar lichidul se mişcă în tuburi de sus în jos; gazul se mişcă prin tuburi de sus în jos, iar lichidul se mişcă în spaţiul intertubular de jos în sus; gazul trece prin spaţiul intertubular de sus în jos, iar lichidul se mişcă în tuburi de jos în sus. În figura II.3.41, este reprezentat un preîncălzitor cu circulaţia lichidului în tuburi, cu 8 virole schimbătoare de căldură. Gazul poate intra prin ştuţul (*1*) sau prin ştuţurile laterale (*2*). Condensatul din virola inferioară se evacuează prin ştuţul (*3*). Fundurile intermediare (*4*) din fante care sînt rotite una faţă de alta cu 180° servesc pentru prelungirea drumului gazului. Fiecare virolă răcitoare este prevăzută cu un grătar tubular (*5*) cu pereţi des-

părţitori (*6*), în care sînt montate ţevile. Pe capacele grătarelor tubulare ale fiecărei virole sînt aşezate ştuţurile (*7*) pentru intrarea şi ieşirea lichidului şi ştuţul (*8*) pentru evacuarea gazelor degajate în urma încălzirii soluţiei mame. Gazele ies prin ştuţul (*10*) şi (*11*). Lichidul intră în ştuţul inferior al virolei răcitoare de la partea superioară a aparatului, circulă în sus prin ţevi şi prin ştuţul superior trece în cealaltă virolă răcitoare şi, final, iese prin ştuţul (*9*). Calculul preîncălzitorului şi răcitorului de gaze este cel specific unui schimbător de căldură. În literatura de specialitate există ecuaţii empirice pentru calculul coeficienţilor de transfer de căldură în condiţiile acestor aparate.

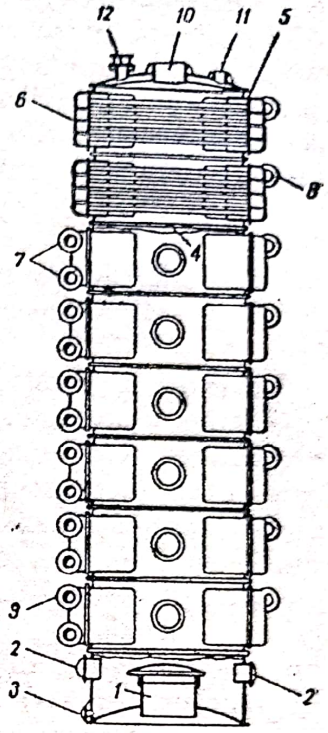


Fig. II.3.41 — Preîncălzitor.

1 — intrarea gazului; *2* — a doua intrare a gazului; *3* — ieşirea condensatului; *4* — fund fals intermediar; *5* — grătar tubular; *6* — perete despărţitor; *7* — scurgerea lichidului; *8* — evacuarea gazului; *9* — ieşirea lichidului; *10* — ieşirea gazului; *11* — intrarea gazului din ţevile de colectare; *12* — supapă de siguranţă.

Amplasarea aparatelor şi reactoarelor se efectuează aşa încît să se asigure curgerea liberă a lichidului şi condiţiile necesare pentru deservire, reparare şi înlocuire. Există diferite moduri de amplasare în uzinele contemporane. În toate cazurile reactorul pentru descompunerea laptelui de var, ca şi amestecătorul laptelui de var, se amplasează separat de celelalte aparate. Acestea din urmă şi anume cele două desorbere, preîncălzitorul şi răcitorul de gaze pot forma o singură coloană. Frecvent răcitorul gazelor, sau răcitorul şi preîncălzitorul, sînt plasate separat.

Productivitatea instalaţiilor de regenerare a variat în timp, prin perfecţionări care au dus la creşterea vitezei proceselor şi prin mărirea dimensiunilor aparatelor şi reactoarelor. Din punctul de vedere al dimensiunilor coloanei, formată în special din cele două desorbere, se consideră că cel mai avantajos tip în prezent este cel corespunzător unui diametru de 3—3,5 m şi o productivitate de 500—600 t/24 ore. Instalaţia de recuperare a amoniacului constituie, de multe ori, locul îngust la încercările de mărire a productivităţii unei linii de sodă. Din această cauză este necesară intensificarea cercetărilor pentru clarificarea mecanismelor macrocinetice ale proceselor, pentru modelarea lor matematică şi pentru descoperirea de noi măsuri care pot fi luate pentru creşterea vitezei proceselor fizice şi chimice care alcătuiesc regenerarea amoniacului.

Pentru micşorarea consumului de aburi, se cere ca coloana de desorbţie a amoniacului din soluţiile diluate să fie alimentată cu abur de joasă presiune rezultat din vasele de expansiune. Pentru acest scop coloana de desorbţie potrivită este aceea cu umplutură, datorită căderii relativ mici de presiune. În ultimii ani a început să se utilizeze şi coloane cu talere cu sită, care de asemenea au o rezistenţă hidraulică mai mică. Pentru calculul

Scanned with OKEN Scanner

coloanei de desorbţie a amoniacului şi bioxidului de carbon din soluţiile diluate, se admite că acestea aparţin sistemului ternar $CO_2—NH_3—H_2O$.

Calea principală de ameliorare a bilanţului energetic al distilării este recuperarea căldurii lichidului rezultat. Această problemă se rezolvă prin recuperarea vaporilor în vasele de expansiune şi prin folosirea schimbătoarelor de căldură pentru încălzirea apei pentru cazane etc.

3.6.2.7. Reglarea automată la absorbţia şi regenerarea amoniacului

Reglarea în instalaţiile de absorbţie şi regenerare, trebuie să rezolve probleme complexe. La absorbţie trebuie reglate debitele saramurii de alimentare şi evacuare, nivelul în coloane, concentraţia saramurii amoniacale finale, temperatura în absorbitorul principal. În primul rînd se reglează debitul de saramură în absorbitorul principal pe baza titrului saramurii amoniacale, măsurat la ieşirea din reactor. Pe baza titrului se reglează şi intrarea soluţiilor mamă în coloana de desorbţie şi în raport cu aceasta se reglează şi alimentarea cu lapte de var. În general, la distilare trebuie să se regleze debitul soluţiei mame în preîncălzitor, presiunea aburului în colector, reglarea debitului laptelui de var, corespunzător debitului soluţiei mame şi conţinutului de hidroxid de calciu din laptele de var, reglarea presiunii la partea superioară a preîncălzitorului, reglarea debitului de abur în coloană prin intermediul temperaturii fazei gazoase la ieşirea din desorberul amoniacului liber şi semilegat, reglarea evacuării lichidului prin menţinerea nivelului constant la partea inferioară a ultimului desorber.

3.7. OBŢINEREA SODEI DENSE

Reactoarele de calcinare a carbonatului acid de sodiu furnizează sodă uşoară. Pot fi mult micşorate cheltuielile pentru ambalare, manipulările de transport şi pierderile provocate prin prăfuire, prin transformarea sodei uşoare în sodă grea. Din această cauză se tinde din ce în ce mai mult ca soda să fie livrată sub forma sodei dense cu granulaţii diferite. Transformarea se poate face, în special prin două metode : metoda prin recristalizare şi metoda prin presare.

Aglomerarea prin recristalizare constă în a adăuga apă sodei uşoare şi transformării carbonatului de sodiu anhidru în monohidrat. Prin uscare, 75% din soda uşoară trece în granule de sodă densă. Granulele obţinute au obişnuit o rezistenţă la frecare de numai două ori mai mare decît soda uşoară. Metoda de aglomerare mecanică în prese cilindrice prezintă mult mai multe avantaje. Peste 99% din produsul obţinut la cernere are granulaţia necesară, iar rezistenţa mecanică a granulelor la frecare este aproape de cinci ori mai mare ca la soda uşoară. Schemele tehnologice ale celor două metode de aglomerare sînt relativ simple. În cazul primei metode soda

Scanned with OKEN Scanner

uşoară este transportată şi introdusă într-un cristalizator, împreună cu cantitatea necesară de apă încălzită la 318—325°K. Monohidratul $Na_2CO_3H_2O$ format este apoi trecut într-un cuptor rotativ de calcinare şi de aici la sortare în site. În cazul folosirii metodei mecanice, soda uşoară este precomprimată şi apoi introdusă în presa cu valţuri, în care este presată la circa $19{,}6 \cdot 10^7 N/m^2$. Soda laminată trece la un concasor şi apoi la sortare.

3.8. PROTECŢIA MUNCII ÎN FABRICILE DE SODĂ CALCINATĂ

Fabricarea sodei amoniacale face parte din categoria muncilor relativ nepericuloase. Există totuşi gaze, lichide şi solide, care pot acţiona dăunător. La cuptoarele de var se pot forma cantităţi periculoase de oxid de carbon la punerea în funcţie sau în alte condiţii speciale. În cazul funcţionării normale gazele au sub 0,5% CO. Intoxicarea cu oxid de carbon este deseori mortală. Principalele măsuri constau în asigurarea unei ventilaţii bune lîngă gurile de încărcare, ca şi mărirea etanşeităţii dispozitivului de închidere. La punerea în funcţie se va folosi masca cu cartuş special.

Bioxidul de carbon, componentul principal al gazelor de la calcinarea calcarului şi carbonatului acid de sodiu, nu este toxic. La o concentraţie mai mare de 8% CO_2 provoacă totuşi sufocare, deoarece impiedecă pătrunderea oxigenului în alveolele pulmonare. Golirea incompletă de gaz a unui aparat sau a unei conducte poate provoca accidente mortale. Singurul aparat de protecţie eficace este aparatul cu oxigen, sau un costum prevăzut cu un furtun pentru aducerea aerului proaspăt. În gazele de la cuptorul de var sînt şi cantităţi mici de hidrogen sulfurat, care măreşte proprietăţile toxice ale gazului.

Amoniacul apare în instalaţie sub formă gazoasă şi în soluţii lichide, în special în secţiile de absorbţie, carbonatare, calcinare şi regenerare. În concentraţie mică în aer amoniacul provoacă sufocare şi lăcrimare, în concentraţii medii hemoptizie şi orbire temporară, iar în concentraţii mari poate provoca accidente mortale. În timpul funcţionării normale concentraţia amoniacului în atmosfera fabricii este mică şi nepericuloasă. Şederea îndelungată în această atmosferă poate provoca tulburări digestive. Amoniacul se îndepărtează uşor prin aerisire. Protecţia împotriva amoniacului devine necesară în timpul curăţirii şi reparaţiei aparatelor, reactoarelor şi conductelor din secţiile menţionate, în timpul avariilor. Măsura de protecţie este folosirea măştii cu cartuş pentru absorbţia amoniacului, sau a aparatului cu oxigen. Un amestec gazos concentrat în amoniac este şi exploziv. De aceea, la sudare, aparatul respectiv este în prealabil suflat cu aer. Soluţiile lichide amoniacale devin periculoase în caz de avarii, cînd este posibilă şi împroşcarea cu astfel de lichide.

Varul existent într-o linie de sodă amoniacală formează cantităţi mari de praf, care deşi nu are urmări dăunătoare, irită mucoasele şi pielea transpirată. Principala măsură de protecţie este asigurarea unei bune venti-

Scanned with OKEN Scanner

laţii şi eventual purtarea de măşti. Laptele de var poate provoca arsuri. Pielea atinsă de laptele de var se spală bine cu apă, iar ochii cu apă şi acid boric. Dacă în încăpere se varsă laptele de var se îmbracă cisme de cauciuc.

Bibliografie

Lucrări generale

1. Calistru, C. *Tehnologia acizilor, bazelor şi sărurilor.* p. II, Lit. Inst. Politehnic Iaşi, 1952.
2. Cernov, F., V. *Proizvodstvo kalţinirovanoi sodî.* Goshimizdat Moskva, 1956.
3. Furman, A. A., Sroibman, S. S. *Prigotovlenie i ocistka rassola.* Himia, Moskva, 1966.
4. Grigoriu, I. Badea, J. *Controlul şi reglarea automată în tehnologiile chimice.* Editura tehnică, Bucureşti, 1959.
5. Kaşkarov, D. O. *Graficeskie rascetî solevîh sistem.* Goshimizdat, Moskva, 1968.
6. Mikulin, I. G., Poleakov, A. E., *Distilarea în industria sodei.* I.D.T. Bucureşti, 1958, (trad. lb. rusă).
7. Ramm, M. V. *Absorbţionnîe proţesî v himiceskoi promîslenosti.* Goshimizdat, Moskva, 1951.
8. Rostovţev, T. S. *Teoria proceselor metalurgice.* Editura tehnică, Bucureşti, 1959

Publicaţii periodice

1. Boiţan, I. ş.a. „Revista de chimie." 1970, **4**, pg. 223.
2. Boryachek, A. F., Gromova, E.T., „Jurnal Prikl. Him." 1968, vol. 41. **7**, pg. 1606.
3. Buecione, E. „Chemical Enginering." 1967, vol. 74. **14**, pg. 60.
4. Calistru, C. Leonte, C. „Buletin Inst. Politehnic Iaşi", 1958, Tom IV(VIII) *f.* **3—4**, pg. 135.
5. Calistru, C. Ifrim, L. „Buletin Inst. Politehnic Iaşi." 1968, Tom XIV(XVIII) *f.* **3—4**, pg. 209.
6. Goldştein, R. I. „Jurnal Prikl. Him." 1951, **8**, pg. 817.
7. Hoppe, K. Kruger, G. „Chemische Technik." 1969, **12**, pg. 743.
8. Koneczny, H. „Przemysl. Chem." 1965, vol. 44, **3**, pg. 139.
9. Koneczny, H. „Przemysl. Chem." 1966, vol. 45, **2**, pg. 72.
10. Leonte, C. „Buletin Institut. Politehnic Iaşi." 1962, Tom VIII(XII) *f.* **3—4**, pg. 36.
11. Mikulin, G. I. „Nekotorîe voprosî teorii ammiacino-sodogo proţessa." 1949, V.I.S.P.V. 137.
12. Nikitenko, G.N. „Him. prom." 1969, **4**, pg. 68.
13. Peteu, I. „Revista de chimie", 1968, **11**, pg. 643—
14. Peteu, I. „Revista de chimie" 1969, **2**, pg. 79.
15. Ponov, I.V. Korpeneo, I.A. „Him. Prom." 1966, **11**, pg. 841.
16. Sokin, N. I., Soloviova, S. A., „Jurnal. Prikl. Him. 1953, 6, pg. 584.
17. Tripolski, A. A. „Him. prom. 1966, **9**, pg. 690.
18. Vlasov, V. F., Sokin, N. I., Kroşenikov, A. S. „Him. prom." 1966, vol. **42**, **3**, pg. 189.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 4

TEHNOLOGIA HIDROXIDULUI ȘI BICARBONATULUI DE SODIU

4.1. TEHNOLOGIA HIDROXIDULUI DE SODIU OBȚINUT PRIN CAUSTIFICARE

4.1.1. Introducere

Alături de hidroxidul de sodiu obţinut prin metoda electrolitică o cantitate însemnată din acest produs se fabrică încă prin metoda chimică denumită în mod curent de caustificare.

Procedeul de caustificare a soluţiilor de carbonat de sodiu se menţine, deşi există cantităţi uneori excedentare de hidroxid de sodiu electrolitic. Această situaţie se datoreşte faptului că soda caustică obţinută în liniile tehnologice moderne, concurează din punct de vedere al calităţii cu cea obţinută pe cale electrolitică, avînd un preţ de cost cu mult mai scăzut. În plus, amplasarea secţiei de sodă caustică într-o unitate de sodă calcinată realizează prin integrare, o valorificare a deşeurilor de carbonat de sodiu.

Cantităţile de hidroxid de sodiu obţinute prin metoda de caustificare variază după structura industriei sodice şi clorosodice dintr-o anumită economie.

Produsul obţinut este utilizat în industriile unde nu apar exigenţe calitative deosebite.

4.1.2. Metode pentru obţinerea hidroxidului de sodiu pe cale chimică

Obţinerea hidroxidului de sodiu pe cale chimică era o problemă în trecut, în perioada cînd clorul obţinut concomintent prin electroliza clorurii de sodiu nu-şi găsea suficiente întrebuinţări. Astăzi cînd cantităţile mari de hidroxid de sodiu electrolitic nu-şi găsesc suficiente întrebuinţări, metodele pentru obţinerea hidroxidului de sodiu pe cale chimică şi-au pierdut importanţa generală. Unele din aceste metode îşi păstrează importanţa lor

Scanned with OKEN Scanner

locală. Dintre acestea, face parte şi cea mai veche metodă de obţinere a sodei caustice, cunoscută din antichitate şi anume caustificarea carbonatului de sodiu cu oxid de calciu. Această metodă este direct legată de industria sodei calcinate şi este aplicată economic în funcţie numai de această industrie.

Alături de metoda caustificării carbonatului de sodiu, îşi găsesc aplicare locală restrînsă, metoda feritului de sodiu şi metode bazate pe transformarea sulfatului şi sulfurii de sodiu. Pentru obţinerea hidroxidului de sodiu prin metoda feritului de sodiu se calcinează soda amoniacală, amestecată cu oxid feric măcinat, în cuptoare rotative orizontale, la 1200—1400 °K. Se formează ferit de sodiu conform ecuaţiei:

$$Na_2CO_3 + Fe_2O_3 = 2NaFeO_2 + CO_2$$

Sub acţiunea apei calde, feritul de sodiu se descompune cu formare de oxid feric şi soluţie de hidroxid de sodiu.

$$2NaFeO_2 + H_2O = 2NaOH + Fe_2O_3$$

Oxidul feric format se separă din soluţie şi se trimite din nou în procesul de fabricaţie. Soluţia de hidroxid obţinută la extracţia cu apă a topiturii, care conţine 360—380 g NaOH/l, trece la evaporare. Pentru transformarea sulfatului, s-a propus introducerea la scară industrială a metodei de reducere la sulfură şi caustificarea acesteia cu bioxid de mangan.

În cele ce urmează, se descrie numai metoda caustificării carbonatului de sodiu cu var, folosită şi în fabricile de sodă calcinată din ţara noastră.

4.1.3. Structura procesului obţinerii hidroxidului de sodiu prin caustificare

Procedeul de caustificare a carbonatului de sodiu cu hidroxid de calciu se realizează prin contactul dintre faza reactant lichidă, soluţia apoasă de carbonat de sodiu şi faza reactant solidă, varul. Ecuaţia caracteristică a procesului se poate scrie sub forma:

$$[Na_2CO_3 + A_1'' + H_2O]_l + [CaO + A_2'']_s \rightarrow$$
$$\rightarrow [NaOH + Na_2CO_3 + A_1'' + H_2O]_l + [CaCO_3]_s + [A_2'']_s \qquad (II.4.1)$$

Faza reactant lichidă este obişnuit, soluţia care rezultă, în procesul cunoscut sub numele de descompunerea în soluţie a carbonatului acid de sodiu. Acest proces se realizează în fabricile de sodă amoniacală pentru obţinerea soluţiilor de carbonat de sodiu, necesare pentru fabricarea hidroxidului de sodiu şi a bicarbonatului de sodiu pur. Impurităţile din soluţia de carbonat, corespund celor din carbonatul acid de sodiu brut, separat în procesul de filtrare a suspensiei din coloanele de precipitare şi, în special, sînt clorura şi sulfatul de sodiu. Varul conţine impurităţile corespunzătoare pietrei de var şi cocsului, folosite în linia sodei amoniacale pentru obţinerea

gazelor cu bioxid de carbon şi varului. De multe ori, varul necesar pentru caustificare nu este obţinut în cuptoarele speciale dintr-o linie de sodă amoniacală, ci în cuptoare obişnuite. De aceea, impurităţile vor depinde de materiile prime şi condiţiile de funcţionare ale acestor din urmă cuptoare.

Se poate admite, că procesul de caustificare a carbonatului de sodiu, reprezentat prin ecuaţia caracteristică II.4.3, este alcătuit din două procese chimice consecutive: procesul de formare a hidroxidului de calciu şi procesul propriu-zis de caustificare. Primul, face parte din procesul chimic tip adsorbţie-reacţie-formare şi creştere de germeni. Structura acestuia poate fi reprezentată prin schema din figura II.4.1. Reacţia chimică corespunzătoare acestui proces, reprezentată prin ecuaţia (II.4.2), are

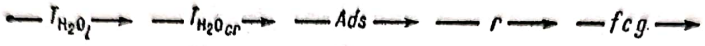


Fig. II.4.1 — Structura procesului de formare a $Ca(OH)_2$.

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \qquad (II.4.2)$$

loc pe suprafaţa sîmburelui nereacţionat al granulei. Către această suprafaţă are loc transferul apei prin faza lichidă şi prin crusta de hidroxid de calciu. Adsorbţia apei şi reacţia sînt urmate de formarea şi creşterea cristalelor de hidroxid de calciu. Cel de al doilea proces, face parte din tipul dizolvare-reacţie-formare şi creştere de germeni. Structura acestuia este reprezentată prin schema din figura II.4.2. Reacţia de caustificare se reprezintă prin ecuaţia:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH \qquad (II.4.3)$$

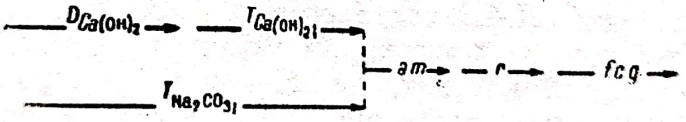


Fig. II.4.2 — Structura procesului de causitificare.

Reacţia de hidratare a oxidului de calciu este, cum se ştie, puternic exotermă; reacţia de caustificare este slab exotermă. Procesul în ansamblu este exoterm şi deoarece de cele mai multe ori viteza de degajare este mai mare decît cea de eliminare a căldurii, procesul decurge la temperatura de fierbere. Contactul dintre fazele participante se realizează după modelele hidrodinamice specifice proceselor tip menţionate.

4.1.4. Echilibrul în procesul de caustificare

Compoziţia chimică şi fazică, în condiţiile echilibrului în procesul de caustificare, se determină prin intermediul diagramei reprezentată în figura II.4.3. Aceasta este o diagramă specială, a cărei construcţie a fost

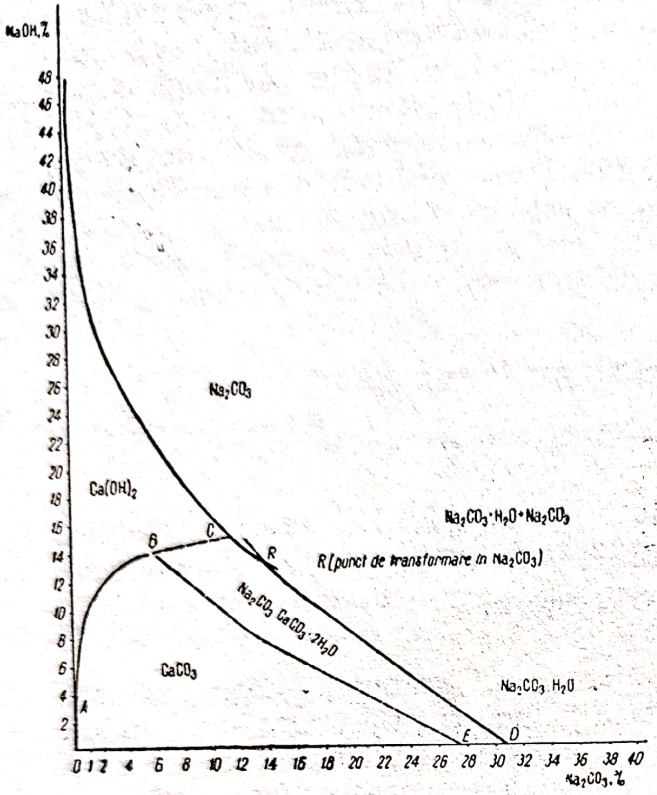


Fig. II.4.3 — Diagrama echilibrului în procesul de caustificare.

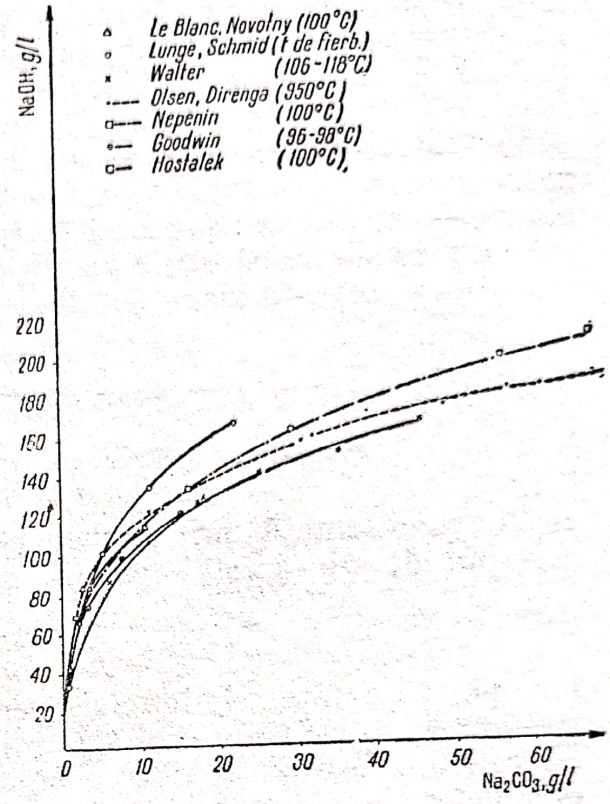


Fig. II.4.4 — Curbele echilibrului caustificării obținute de diferiți autori.

propusă în 1913 de P. P. Fedoteev. Fiecare diagramă este o izotermă; aceea din figura II.4.3, este izoterma de 373°K. Pentru construcția unui astfel de izoterme se trasează, în primul rînd, curbele de echilibru corespunzătoare sistemului ternar, $NaOH—Na_2CO_3—H_2O$ în unghiul apei. În domeniul soluțiilor nesaturate ale acestui sistem se construiește, în al doilea rînd, curba de echilibru *OABC* corespunzătoare echilibrului caustificării și curba *BE* corespunzătoare existenței pirsonitului.

În figura II.4.4, sînt reprezentate curbele echilibrului de caustificare, obținute de către diferiți cercetători prin determinări experimentale directe. Din acest grafic se constată existența unor diferențe mici între datele autorilor indicați în domeniul soluțiilor diluate, dar care se măresc continuu în domeniul soluțiilor concentrate. În domeniul soluțiilor concentrate, cele mai ridicate valori sînt cele ale lui Lunge și Schmid și cele mai mici ale lui H. Walter. Valorile lui J. Olsen și O. Direnga, verificate de F. Littman și H. G. Gaspari, concordă satisfăcător cu cele obținute mai recent de Z. Hostalek și de I. N. Nepenin. Valorile ridicate ale lui Lunge și Schmid pot fi excluse de la început, deoarece acești autori lucrează la temperaturi imprecis determinate. Valorile cele mai mici, ale lui H. Walter pot fi considerate și ele inexacte; probabil nu s-a folosit un timp suficient pentru experi-

mentare. Datele experimentale privind influența temperaturii asupra echilibrului sînt puține. După datele lui Le Blanc și K. Novotny nu se constată nici o influență. Celelalte date existente arată că micșorarea temperaturii influențează în sensul creșterii gradului teoretic de caustificare, dar că această influență este puțin însemnată. Curbele din figură sînt trasate la temperaturile indicate pentru fiecare curbă în parte. În figura II.4.3, s-a trasat curba de echilibru *OABC* după datele lui Hostalek, obținute la 373°K.

În sistemul $CaCO_3$—Na_2CO_3—H_2O pot să apară sărurile duble hidratate: pirsonitul—$Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$ și gaylusitul $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 5H_2O$. Prezența lor, pusă în evidență de Wegscheider și Walter și apoi de alți cercetători, este semnalată uneori în practică la caustificarea cu pierderi de sodă. După datele lui Bury, gaylusitul apare ca singura sare dublă în sistem la 284°K, 288°K și 290°K și 14,2; 14,8 și 15,4% Na_2CO_3 și împreună cu pirsonitul între 292,5°K și 312°K și 15,8 pînă la 21,2% Na_2CO_3. La temperaturi mai ridicate apare numai pirsonitul. În figura II.4.3, punctul *E* s-a fixat după datele lui Bury, iar curba de echilibru *BE* după datele lui Hostalek.

Lipsesc date pentru construcția exactă a punctului *C* și curbei *BC*. Curbele de echilibru în sistemul NaOH—Na_2CO_3—H_2O la 373°K au fost construite după datele publicate de Itkina. Aceasta găsește și fixează poziția la 373°K a punctului de transformare a monohidratului carbonatului de sodiu în sare anhidră, notat în figură cu *R*.

În sistemul de dublu schimb corespunzător caustificării carbonatului cu hidroxid, la temperaturi cuprinse între 293°K și 373°K pot exista în afară de faza gazoasă și lichidă, următoarele faze solide: NaOH și hidrați, Na_2CO_3 și hidrați, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 5H_2O$. La 373°K și în jurul acestei temperaturi, pentru soluții de concentrații corespunzătoare pot exista numai fazele solide următoare: Na_2CO_3, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$. Numărul maxim de faze în echilibru, în conformitate cu legea fazelor, este de șase. Această situație corespunde punctului de inversiune, care în sistemul de dublu schimb al caustificării este la aproximativ 473°K. La orice altă temperatură, numărul maxim de faze în echilibru este de cinci: o fază gazoasă, una lichidă și trei faze solide. Pot exista, ținînd seama de perechea stabilă la 373°K două sisteme invariante și anume cele reprezentate prin punctele *C* și *B*, în care fazele solide sînt respectiv: Na_2CO_3, $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$, $Ca(OH)_2$ și $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$. Sistemele monovariante posibile sînt cele care corespund fazelor solide: Na_2CO_3 ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$), $Ca(OH)_2$; $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$, Na_2CO_3; $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$, $Ca(OH)_2$; $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$, $CaCO_3$; $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$. Acestea sînt reprezentate pe diagramă prin linii. Pe diagramă există cîmpurile de cristalizare a sărurilor: $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, Na_2CO_3, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O$.

Mersul reacției se urmărește pe dreapta ce unește punctul figurativ al soluției inițiale de carbonat de sodiu, cu punctul figurativ ce reprezintă

Scanned with OKEN Scanner

echivalentul acesteia în hidroxid de sodiu, adică punctul figurativ al soluției de hidroxid de sodiu ce s-ar obține dacă reacția ar fi totală. Compoziția de echilibru a fazei lichide este reprezentată prin punctul de intersecție al dreptei de reacție și curbei echilibrului de caustificare. Dreptele de reacție, pentru cazul introducerii hidroxidului de calciu, se trasează prin punctul figurativ al soluției inițiale ce conține $a\%$ Na_2CO_3 și punctul figurativ al soluției finale, pentru cazul reacției ireversibile, calculat după relația:

$$\% \, NaOH = \frac{8\,000}{10\,600/a - 26}. \qquad (II.4.4)$$

În cazul cînd se introduce oxid de calciu, sub formă de var, se ține seama de consumul de apă din soluția inițială și punctul figurativ final se calculează după relația:

$$\% \, NaOH = \frac{2\,000}{2\,650/a - 11}. \qquad (II.4.5)$$

Relațiile (II.4.4) și (II.4.5) sînt valabile numai pentru reacțiile care se petrec în domeniul de stabilitate al carbonatului de calciu. Pentru dreptele de reacție corespunzătoare domeniului de stabilitate al pirsonitului, cel de al doilea punct poate fi calculat prin intermediul relațiilor:

$$\% \, NaOH = \frac{4\,000}{106\,000/a - 93}, \qquad (II.4.6)$$

$$\% \, Na_2CO_3 = \frac{95\,400}{106\,000/a - 93}. \qquad (II.4.7)$$

După obținerea acestui punct se trasează dreapta ce-l unește cu punctul inițial și se prelungește pînă la întretăierea cu curba BE. Mai departe, mersul reacției se urmărește pînă în punctul B, sau pînă în punctul de intersecție cu curba $OABC$.

Calculele cantitative ale procesului de caustificare, la introducerea hidroxidului de calciu, se pot efectua în toate domeniile cu ajutorul ecuației generale de bilanț:

$$\frac{a}{106} Na_2CO_3 + x\,Ca(OH)_2 + \frac{100-a}{18} H_2O = t CaCO_3 +$$

$$+ w\,Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O + v\,Ca(OH)_2 +$$

$$+ u\left(\frac{a'}{80} Na_2(OH)_2 + \frac{b'}{106} Na_2CO_3 + \frac{c'}{18} H_2O\right). \qquad (II.4.8)$$

Mărimile a', b', c' reprezintă compoziția soluției la echilibru.

Scanned with OKEN Scanner

Punctul figurativ al acesteia este reprezentat de intersecția dreptei de reacție cu curba de echilibru. Necunoscutele din ecuația generală se obțin preluîndu-se numărul corespunzător de ecuații parțiale.

$$Na_2 // \frac{a}{106} = w + \left(\frac{a'}{80} + \frac{b'}{106}\right) u ; \tag{II.4.9}$$

$$CO_3 // \frac{a}{106} = t + 2w + \frac{b'}{106} u ; \tag{II.4.10}$$

$$(OH)_2 // x = v + \frac{a'}{80} u ; \tag{II.4.11}$$

$$Ca // x = t + v + w ; \tag{II.4.12}$$

$$H_2O // \frac{100 - a}{18} = 2w + \frac{c'}{18} u ; \tag{II.4.13}$$

$$v = \frac{b'}{n \cdot 106} u ; \tag{II.4.14}$$

$$n = \frac{a/106}{\frac{a'}{80} u + v} . \tag{II.4.15}$$

La introducerea hidroxidului de calciu în soluții de carbonat de sodiu cu concentrații crescînde se separă carbonat de calciu alături, eventual, de hidroxid de calciu pînă la o anumită concentrație inițială. Punctul figurativ al soluției finale se deplasează de la O spre A și B. Limita concentrației soluției inițiale se găsește pentru condițiile:

$$n = 1, \quad v = 0{,}0533\, u, \quad w = 0.$$

Din ecuațiile (II.4.9) și (II.4.13) rezultă:

$$u = 0{,}956 ; \quad a = 23{,}2.$$

Peste concentrația de 23,2% Na_2CO_3 se separă în reacția de caustificare și pirsonitul, alături de carbonatul și hidroxidul de calciu. Punctul figurativ al soluției finale rămîne în B. Încetarea separării carbonatului de calciu și separarea numai a pirsonitului are loc la o altă concentrație precisă a soluției inițiale. Aceasta se găsește pentru condițiile:

$$n = 2, \quad v = \frac{0{,}0533}{2} u, \quad t = 0.$$

Din ecuațiile (II.4.9), (II.4.11), (II.4.12) și (II.4.13), rezultă:

$$u = 0{,}772 ; \quad a = 33{,}1.$$

Așa dar, la caustificarea soluțiilor de carbonat de sodiu, a căror concentrație este cuprinsă între 0 și 23,2% Na_2CO_3 se separă numai $CaCO_3$ și eventual $Ca(OH)_2$. De la 23,2% Na_2CO_3 la 33,1% Na_2CO_3 se separă $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$

și $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$. De la 33,1% Na_2CO_3 pînă la o altă concentrație precisă care nu poate fi determinată din cauza lipsei datelor asupra punctului C, se separă numai pirsonitul. Odată atinsă ultima concentrație, reacția încetează, întrucît nu se poate desfășura în fază solidă.

Pentru exemplificare, se dau calculele în cazul introducerii hidroxidului de calciu într-o soluție inițială cu 13,77% Na_2CO_3. Pe diagrama de echilibru se construiește dreapta de reacție și se găsesc valorile: $a' = 10{,}08$; $b' = 0{,}88$ și $c' = 89{,}04$. Deoarece $w = 0$ valoarea u se poate găsi direct din ecuația (II.4.9) sau (II. 4.13): $u = 0{,}968$. Se găsesc apoi valorile: $n = 1$, $v = 0{,}0080$, $x = 0{,}130$, $t = 0{,}122$.

Rezultă:

$$0{,}130Na_2CO_3 + 0{,}130Ca(OH)_2 + 4{,}79H_2O = 0{,}008Ca(OH)_2 + 0{,}122CaCO_3 + \\ + 0{,}968 \text{ (soluția de compoziția menționată)}$$

În cazul cînd:

$$a = 26{,}26; \qquad a' = 14{,}04; \qquad b' = 5{,}65; \qquad c' = 80{,}31.$$

Din ecuațiile (II.4.9) și (II.4.13) rezultă:

$$u = \frac{5\,300 - 71a}{954\left(\frac{c'}{18} - 2\frac{a'}{80} - \frac{2b'}{106}\right)} = 0{,}90.$$

Se obțin apoi valorile:

$$n = 1{,}48; \quad v = 0{,}032; \quad x = 0{,}190; \quad w = 0{,}042; \quad z = 0{,}116.$$

Rezultă:

$$0{,}247Na_2CO_3 + 0{,}190Ca(OH)_2 + 4{,}096H_2O = 0{,}116CaCO_3 + 0{,}032Ca(OH)_2 + \\ + 0{,}9\text{(soluția de compoziție dată)}.$$

Un ultim exemplu la introducerea hidroxidului de calciu, se referă la cazul cînd:

$$a = 33{,}1; \qquad a' = 14{,}04; \qquad b' = 5{,}65 \text{ și} \qquad c' = 80{,}31.$$

De această dată $t = 0$ și se obțin valorile:

$$u = 0{,}772; \qquad n = 2; \qquad x = 0{,}156; \qquad v = 0{,}021; \; w = 0{,}135.$$

De aici:

$$0{,}312Na_2CO_3 + 0{,}156Ca(OH)_2 + 3{,}70H_2O = 0{,}021Ca(OH)_2 + \\ + 0{,}135CaCO_3 \cdot Na_2CO_3 \cdot 2H_2O + 0{,}77\text{(soluție)}.$$

Calculele cantitative ale echilibrului procesului de caustificare, la introducerea varului, se pot efectua pentru toate domeniile cu ajutorul ecuației generale de bilanț:

$$\frac{a}{106}Na_2CO_3 + xCaO + \left(\frac{100 - a}{18} - x\right)H_2O = tCaCO_3 + vCa(OH)_2 + \\ + wNa_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O + u\left(\frac{a'}{80}Na_2(OH)_2 + \frac{b'}{106}Na_2CO_3 + \frac{c'}{18}H_2O\right). \qquad \text{(II.4.16)}$$

Ecuațiile parțiale sînt următoarele:

$$\frac{a}{106} = w + \left(\frac{a'}{80} + \frac{b'}{106}\right) u; \tag{II.4.17}$$

$$\frac{a}{106} = t + 2w + \frac{b'}{106} u. \tag{II.4.18}$$

$$x = v + \frac{a'}{80} u; \tag{II.4.19}$$

$$x = t + v + w; \tag{II.4.20}$$

$$\frac{100 - a}{18} - x = 2w + \frac{c'}{18} u; \tag{II.4.21}$$

$$v = \frac{b'}{n \cdot 106} u; \tag{II.4.22}$$

$$n = \frac{a/106}{a' \cdot u/80 + v}. \tag{II.4.23}$$

Prin calcule similare celor menționate în cazul introducerii hidroxidului de calciu rezultă, că la caustificarea cu oxid de calciu a soluțiilor de carbonat de sodiu, între 0 și 22,3% Na_2CO_3 se separă $CaCO_3$, între 22,3 și 32,1% Na_2CO_3 se separă $CaCO_3$ și $CaCO_3 \cdot Na_2CO_3H_2O$ Pînă la concentrația la care încetează reacția se separă, apoi, numai pirsonitul.

Pentru exemplificarea calculului, în cazul introducerii oxidului de calciu, se consideră cazul următor:

$$a = 30; \qquad a' = 14{,}04; \qquad b' = 5{,}56; \qquad c' = 80{,}51.$$

Din ecuațiile (II.4.22), (II.4.23), (II.4.19) și (II.4.17) se deduce o ecuație de gradul doi în u. Se determină u și apoi celelalte valori. Pentru simplificare, u se determină făcînd provizoriu $v = 0$. După determinarea mărimii u se obțin celelalte valori și anume:

$$u = 0{,}79; \qquad v = 0{,}024; \qquad n = 1{,}81; \qquad x = 0{,}162; \qquad w = 0{,}102; \qquad t = 0{,}037.$$

De aici:

$$0{,}283\ Na_2CO_3 + 0{,}163\ CaO + 3{,}888\ H_2O = 0{,}037\ CaCO_3 + 0{,}024\ Ca(OH)_2 +$$
$$+ 0{,}102\ Na_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 2H_2O + 0{,}139\ Na_2(OH)_2 + 0{,}042\ Na_2CO_3 + 3{,}522\ H_2O.$$

4.1.5. Cinetica procesului de caustificare

4.1.5.1. Mecanismul și modelele macrocinetice

Macrocinetica caustificării carbonatului de sodiu cu var este puțin cercetată. Existența celor două procese chimice unitare, hidratarea și caustificarea, complică cercetarea, datorită influențelor lor reciproce. Din această cauză nu sînt date încă sigure pentru descrierea matematică a procesului de

caustificare, pe baza mecanismului macrocinetic. În cele ce urmează, se indică principalele rezultate obţinute prin cercetările experimentale şi care clarifică în largă măsură cinetica procesului de caustificare.

Granulele de var, obţinute prin descompunerea termică a pietrei de var, sînt aglomerate de cristale, a căror reţea poate prezenta abateri mai mult sau mai puţin însemnate faţă de reţeaua ideală. În timpul descompunerii carbonatului de calciu are loc, odată cu degajarea bioxidului de carbon şi trecerea de la structura cristalină a calcitei, a cărei celulă elementară este romboedrul cu o distanţă între ionii de calciu de 6,41 Å, la structura mai compactă a oxidului de calciu, a cărui celulă elementară este cubul cu o distanţă între ionii de calciu de 4,80 Å. În agregatul cristalin real apar greutăţi în schimbarea structurii şi funcţie de calitatea pietrei de var şi a condiţiilor de descompunere termică, se pot întîlni indivizi cristalini care au fie aceeaşi orientare ca a cristalelor iniţiale, fie orientarea specifică cristalelor de oxid de calciu cu reţeaua compactă, fie o orientare intermediară. Oricare ar fi structura oxidului de calciu din varul folosit la caustificare, transformarea lui în hidroxid de calciu se realizează după un acelaşi mecanism. W. Feitcnecht cercetînd transformarea unui cristal de oxid de calciu în procesul de caustificare stabileşte că, după un anumit timp, se formează un sîmbure nereacţionat înconjurat de o crustă de hidroxid de calciu. Dimensiunile cristalului final de hidroxid de calciu nu se deosebesc practic de cele iniţiale, ale cristalului de oxid de calciu.

Transformarea oxidului în hidroxid de calciu este însoţită de degajare mare de căldură. Temperatura suprafeţei de reacţie este funcţie de raportul dintre viteza de degajare şi cea de eliminare de căldură. În mod obişnuit viteza de degajare de căldură este mai mare şi temperatura suprafeţei de reacţie creşte. La introducerea granulelor de var se ajunge la o supraîncălzire şi, ca urmare, vaporii de apă formaţi brusc, fărîmiţează granula iniţială în granule mai mici. Modificarea suprafeţei de contact dintre faze va modifica şi viteza procesului de caustificare propriu-zisă. Se poate presupune că granulele iniţiale, de o mărime anumită, pot fi hidratate fără a fi fărîmiţate. Realizarea procesului de caustificare la temperatura de fierbere micşorează procesul de fărîmiţare a granulelor iniţiale.

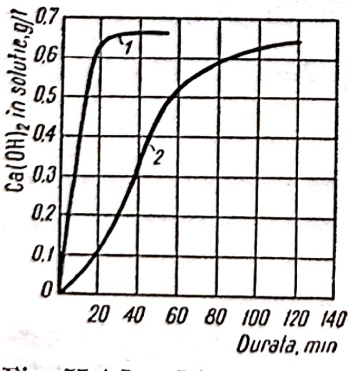


Fig. II.4.5 — Viteza de dizolvare a varului în apă şi în soluţia de sodă.

Viteza de hidratare a oxidului de calciu este mult mai mare decît viteza de caustificare a carbonatului de sodiu cu hidroxidul de calciu şi diferenţa creşte cu mărirea concentraţiei iniţiale a carbonatului de sodiu. Acest fenomen a fost stabilit de mai mulţi cercetători. În figura II.4.5 este construită, pe baza datelor experimentale, diagrama concentraţie-timp ; curba *1* redă viteza de hidratare şi curba *2* viteza de caustificare la 298°K. În conformitate cu mecanismul macrocinetic al procesului de caustificare propriu zis, a cărei schemă este reprezentată în figura II.4.2, dacă

$$r_{ch} \geqslant r_{am},$$

reacţia are loc pe suprafaţa de contact. Pe această suprafaţă se formează germenii şi cristalele de carbonat de calciu. În această situaţie, cristalele rămîn pe granula veche şi formează o crustă de carbonat de calciu. Final, granula de var devine, dacă nu se ţine seama de fărîmiţare, o granulă de carbonat de calciu. Întrucît reacţia chimică este ionică, condiţia de mai sus este în mod obişnuit îndeplinită şi, ca urmare, procesul are loc cu formarea crustei de carbonat. Date experimentale au arătat că formarea crustei poate fi evitată, numai la turaţii foarte mari ale agitatorului, în cazul cînd s-a cercetat caustificarea într-un reactor cu agitare. Se poate presupune că, în condiţiile formării crustei de carbonat de calciu şi a rolului neglijabil al procesului de hidratare, procesul de caustificare se desfăşoară după modelul macrocinetic transfer carbonat de sodiu prin crusta de $CaCO_3$, după modelul macrocinetic dizolvare hidroxid de calciu sau după un model combinat.

I. N. Nepenin şi I. M. Tutanţeva, ca şi C. Calistru şi C. Leonte, ajung la concluzia că într-un reactor cu agitare procesul se desfăşoară după un model macrocinetic de transfer. I. N. Nepenin propune şi următoarea ecuaţie cinetică empirică:

$$A\tau^{n+1} = \lg \frac{\eta^e}{\eta^e - \eta}. \qquad \text{(II.4.24)}$$

A şi n sînt factori care se determină experimental şi ale căror valori numerice depind de condiţiile date; η^e şi η reprezintă gradul de transformare al carbonatului de sodiu la echilibru şi la un moment oarecare. Pentru descrierea matematică a procesului, pe baza cunoaşterii mecanismului macrocinetic, sînt necesare noi cercetări.

4.1.5.2. Influenţa diferiţilor factori cinetici asupra vitezei procesului şi calităţii cristalelor finale

Există un număr destul de mare de cercetări consacrate stabilirii influenţei, pe care o au diferiţi factori cinetici, asupra vitezei procesului de caustificare şi asupra calităţii granulelor de carbonat de calciu formate. În esenţă, granulele de carbonat de calciu trebuie să aibă dimensiunile cele mai potrivite pentru separarea prin decantare, cu o viteză satisfăcătoare. Mărimea granulelor rezultate în procesul de caustificare variază în limite destul de largi, rămînînd însă în cadrul suspensiilor fine. Cele mai multe granule au dimensiuni cuprinse între 1,75 şi 4,6 μ. Separarea unor astfel de granule se face la scară industrială prin sedimentare şi decantarea continuă. Capacitatea de producţie specifică a instalaţiei de caustificare depinde de viteza procesului de caustificare şi de atingerea dimensiunilor potrivite ale granulelor de carbonat.

Scanned with OKEN Scanner

Cercetările experimentale efectuate pentru verificarea aplicabilității cunoscutei relații dedusă din legea Stokes

$$w = \frac{d^2(\rho_{[]_s} - \rho_{[]_l})}{18\,\eta_{[]_l}} g,$$

au dus la concluzia că se poate admite, într-o anumită limită, această relație pentru calculul vitezei de sedimentare (w). Pe această bază, rezultă că viteza de sedimentare a carbonatului de calciu este funcție de greutatea specifică ($\rho_{[]_l}$) și viscozitatea ($\eta_{[]_l}$) soluției de mărimea (d) și greutatea specifică a granulelor ($\rho_{[]_s}$).

O influență importantă asupra caustificării și mărimii granulelor finale de carbonat de calciu o au temperatura și durata de calcinare a pietrei de var. T. Adamski și M. Klimek consideră că temperatura de calcinare este factorul cel mai important, durata de calcinare are un rol mult mai mic. La temperaturi de calcinare mici se obține o calitate mai bună de var pentru caustificare. La temperaturi de calcinare ridicate se micșorează defectele de rețea și se ajunge la rețeaua compactă a oxidului de calciu; granula are porozitate mai mică și reactivitatea, sau caustificabilitatea varului obținut scade. Creșterea duratei de calcinare influențează în același sens, deși în măsură mai mică, cu creșterea temperaturii. Prin măsuri de adsorbție s-a stabilit că suprafața internă a unui gram de var obținut la 1255°K și timp de o oră era de 2,01 m², pe cînd la 1588°K și 18 ore era de numai 0,15 m². În figura II.4.6, construită după

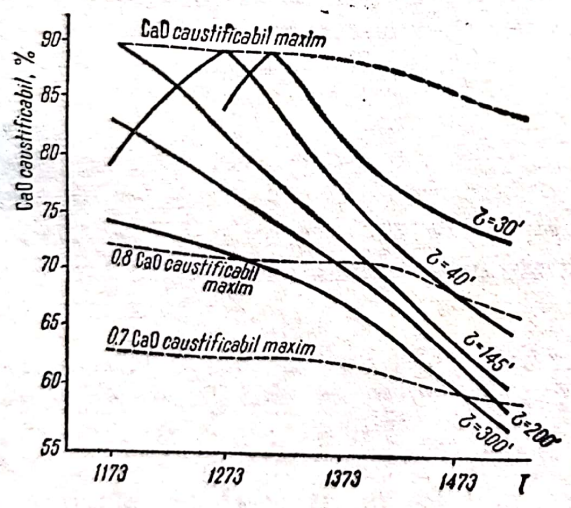


Fig. II.4.6 — Influența temperaturii și duratei de calcinare a calcarului de Govora asupra conținutului în CaO caustificabil.

datele lui C. Calistru și C. Leonte, este reprezentată diagrama oxid de calciu caustificabil — temperatură de calcinare a pietrei de var. Prin oxid de calciu caustificabil se înțelege cantitatea de CaO din var care reacționează cu carbonatul de sodiu într-o instalație standardizată. Din această figură se constată că la creșterea temperaturii conținutul în „oxid de calciu caustificabil" trece printr-un maxim, care variază cu durata

de calcinare. Prin unirea punctelor de maxim s-a trasat pe diagramă curba „CaO caustificabil maxim". Aceasta arată existența unei durate optime pentru fiecare temperatură de calcinare. Sortul de piatră de var folosit pentru obținerea varului are, de asemenea influență asupra caustificabilității și prin aceasta asupra vitezei de sedimentare a carbonatului de calciu format; această influență este, în general, mai mică decît aceea a temperaturii și duratei de calcinare.

Influența gradului de măcinare a varului nu este pe deplin precizată. Cei mai mulți cercetători găsesc că este imposibil să se determine o interdependență între viteza de sedimentare și dimensiunile varului măcinat proaspăt. Dacă însă varul se menține 2—3 ore în aer, se constată că viteza de sedimentare crește cu mărirea gradului de măcinare.

Folosirea unui exces de var, față de cantitatea necesară stoichiometric, s-a dovedit un factor important asupra vitezei de caustificare și asupra calității precipitatului obținut. De aceea, la scară industrială, se folosește un exces de circa 10%. În locul varului, se poate introduce în procesul de caustificare lapte de var sau hidroxid de calciu sub formă de pulbere. Datele experimentale dovedesc că folosirea laptelui de var duce la o viteză de sedimentare mai mică, decît în cazul folosirii varului nestins. Modul de stingere a varului are însă o influență însemnată. S-a stabilit că dacă se folosește un var stins în prealabil, cu o cantitate dublă de apă față de cea teoretică, se obține o viteză de sedimentare de cîteva ori mai mare, decît la folosirea varului nestins.

Creșterea temperaturii la care are loc procesul de caustificare determină mărirea vitezei acestui proces, determină micșorarea densității și viscozității soluției și, ca urmare, provoacă mărirea vitezei de sedimentare. Intensitatea de amestecare este un alt factor care influențează viteza de caustificare, dar care determină o micșorare a vitezei de sedimentare. În fine, creșterea concentrației soluției inițiale de carbonat de sodiu determină mărirea densității și viscozității soluției finale și, prin aceasta, determină scăderea vitezei de sedimentare. Este necesară stabilirea unei concentrații optime. În instalațiile industriale existente nu se folosesc concentrații care să determine formarea pirsonitului.

4.1.6. Reactoare pentru caustificare

Procesul de caustificare poate fi realizat la scară industrială într-un reactor multiplu, alcătuit din reactoare cu agitare. Cele mai multe din liniile existente folosesc însă un ansamblu de reactoare specifice și anume: toba de caustificare și caustificatorul vertical. În ultimul caz, se consumă mai multă energie, deoarece se mișcă nu numai masa de reacție ci și reactorul însuși. În instalațiile din țara noastră se folosește ansamblul tobă de caustificare și caustificator vertical.

În figura II.4.7, este reprezentată toba de caustificare. Acest reactor este alcătuit din toba propriu zisă și separatorul tobei. Toba propriu zisă

Scanned with OKEN Scanner

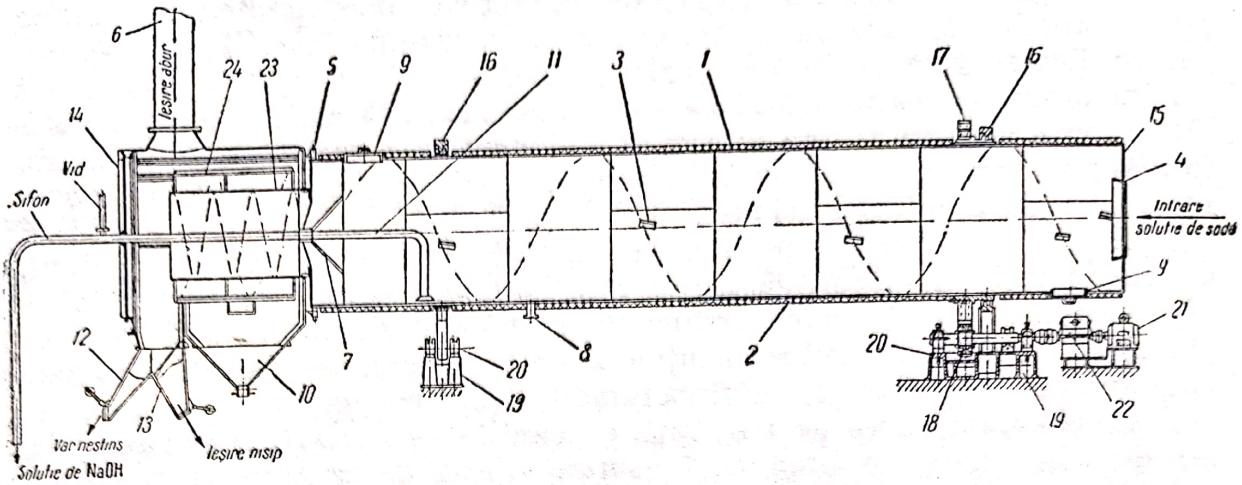


Fig. II.4.7 — Toba de caustificare.

1 — izolaţie; *2* — manta; *3* — lopeţi pentru deplasarea materialului; *4* — pîlnie pentru etanşare; *5* — garnitură de etanşare; *6* — coş pentru vapori; *7* — pîlnie pentru evacuarea materialului nestins; *8* — ştuţ pentru golirea tobei; *9* — guri de vizitare; *10* — pîlnie pentru colectarea suspensiei; *11* — sifon pentru evacuarea suspensiei cu hidroxid de sodiu; *12* — pîlnie pentru evacuarea varului nears; *13* — pîlnie pentru evacuarea nisipului; *14* — capac pentru închiderea tobei; *15* — perete pentru închiderea tobei; *16* — inele de rulare; *17* — coroană dinţată; *18* — pinion de antrenare; *19* — batiu; *20* — lagăre; *21* — motor; *22* — reductor; *23* ciur; *24* — sită.

este formată din mantaua de oţel (*2*), izolată cu un strat gros de vată minerală (*1*). În interiorul tobei sînt fixate lopeţi (*3*), dispuse în spirală, care imprimă masei de reacţie mişcarea de deplasare. La unul din capete toba este închisă prin peretele (*15*), care se roteşte odată cu toba. Acest perete este prevăzut cu o deschidere prin care pătrunde pîlnia (*4*) pentru introducerea varului şi un ştuţ pentru soluţia de sodă. Etanşeitatea dintre pîlnia fixă şi peretele (*15*) este asigurată printr-o presetupă. Toba se sprijină pe inelele de rulare (*16*) pe rolele şi lagărele (*20*). Coroana dinţată (*17*) montată la exteriorul tobei, este legată prin pinionul (*18*) şi reductorul (*22*) de motorul (*21*).

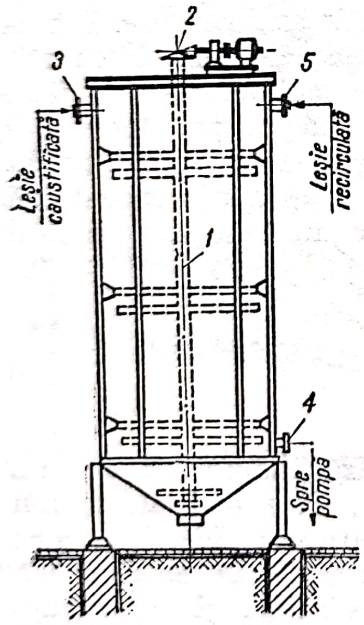


Fig. II.4.8 — Caustificatorul vertical

1 — agitator cu palete; *2* — roţi dinţate; *3* — intrarea leşiei; *4* — ieşirea leşiei spre pompă; *5* — intrarea leşiei recirculată.

La celălalt capăt se găseşte separatorul bucăţilor de calcar nearse, nisipului, etc. Pe faţa interioară a ciurului (*23*), avansează materialul; bucăţile de piatră de var cad în pîlnia (*12*). Părţile mărunte sînt reţinute de sita (*24*) şi eliminate prin pîlnia (*13*). Suspensia curge prin pîlnia (*10*); cea mai mare parte se scoate însă prin intermediul sifonului (*11*). Vaporii de apă degajaţi ies prin coşul (*6*).

Caustificatorul vertical este reprezentat în figura II.4.8. Acest reactor este un rezervor cilindric, prevăzut cu un agitator cu palete (*1*). Suspensia din toba de caustificare pătrunde prin ştuţul (*3*) şi

iese prin (*4*), o parte din suspensie este recirculată prin (*5*). Într-o instalație pot exista nu numai un caustificator de acest fel, ci și doi sau trei în serie.

4.1.7. Schema procesului tehnologic de obținere a hidroxidului de sodiu prin caustificare

Schema procesului tehnologic de obținere a hidroxidului de sodiu prin caustificare este reprezentată în figura II.4.9. Prepararea soluției de carbonat se efectuează amestecînd soluția rezultată la descompunerea pe cale

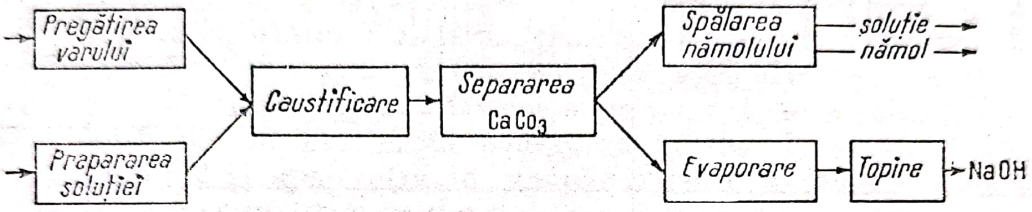


Fig. II.4.9 — Schema procesului tehnologic de obținere a NaOH prin caustificare.

umedă a bicarbonatului, cu soluții rezultate prin dizolvarea sărurilor separate în procesul de evaporare, cît și cu soluții rezultate la spălarea nămolului și caustificarea a doua. Varul obținut în cuptoare este sortat și granulele cuprinse între 20 mm și 80 mm se introduc în toba de caustificare.

Caustificarea, numită și prima caustificare, are loc în tipurile de reactoare descrise. Separarea fazei solide, formate în proces, se realizează prin decantare în rezervoare speciale cu diametru mare. Soluția decantată, limpede, este extrasă pe la partea de sus și introdusă într-un rezervor-tampon, plasat înaintea instalației de evaporare. Evaporarea soluției decurge într-o instalație cu mai multe trepte. Prin concentrarea realizată prin evaporare se ajunge la separarea unora din sărurile existente, după decantare, în soluția de hidroxid de sodiu. Separarea sărurilor are loc în sistemul $NaOH—Na_2CO_3—Na_2SO_4—NaCl—H_2O$. Cercetarea echilibrului lichid-solid din acest sistem, sau din cel mai simplu $NaOH—Na_2CO_3—Na_2SO_4—H_2O$, furnizează datele referitoare la condițiile și cantitatea de săruri care pot fi separate. Faza solidă formată la evaporare este obișnuit alcătuită din cristale de Na_2CO_3 și Na_2SO_4. Aceste cristale se separă prin filtrare și se dizolvă prin intermediul unei soluții provenite de la spălarea nămolului. Din instalația de evaporare rezultă o soluție cu circa 70% NaOH. În cazul cînd se urmărește obținerea hidroxidului de sodiu solid, această soluție trece în instalația pentru deshidratare completă, numită instalație de topire.

Alături de soluția limpede rezultă din decantor nămolul, care conține granulele de carbonat de calciu formate, varul nereacționat, precum și hidroxid de sodiu în soluție. Din motive economice și sanitare se recuperează hidroxidul de sodiu, ca soluție limpede, diluată cît și excesul de hidroxid

Scanned with OKEN Scanner

de calciu, prin efectuarea unei caustificări suplimentare, numită caustificarea a doua. Spălarea şi epuizarea nămolului au loc într-un decantor tip Dorr. Hidroxidul de sodiu se extrage prin spălarea nămolului cu apele de spălare de la filtrul de nămol şi cu un condensat de la evaporare, iar caustificarea se face prin introducerea unei soluţii de carbonat de sodiu.

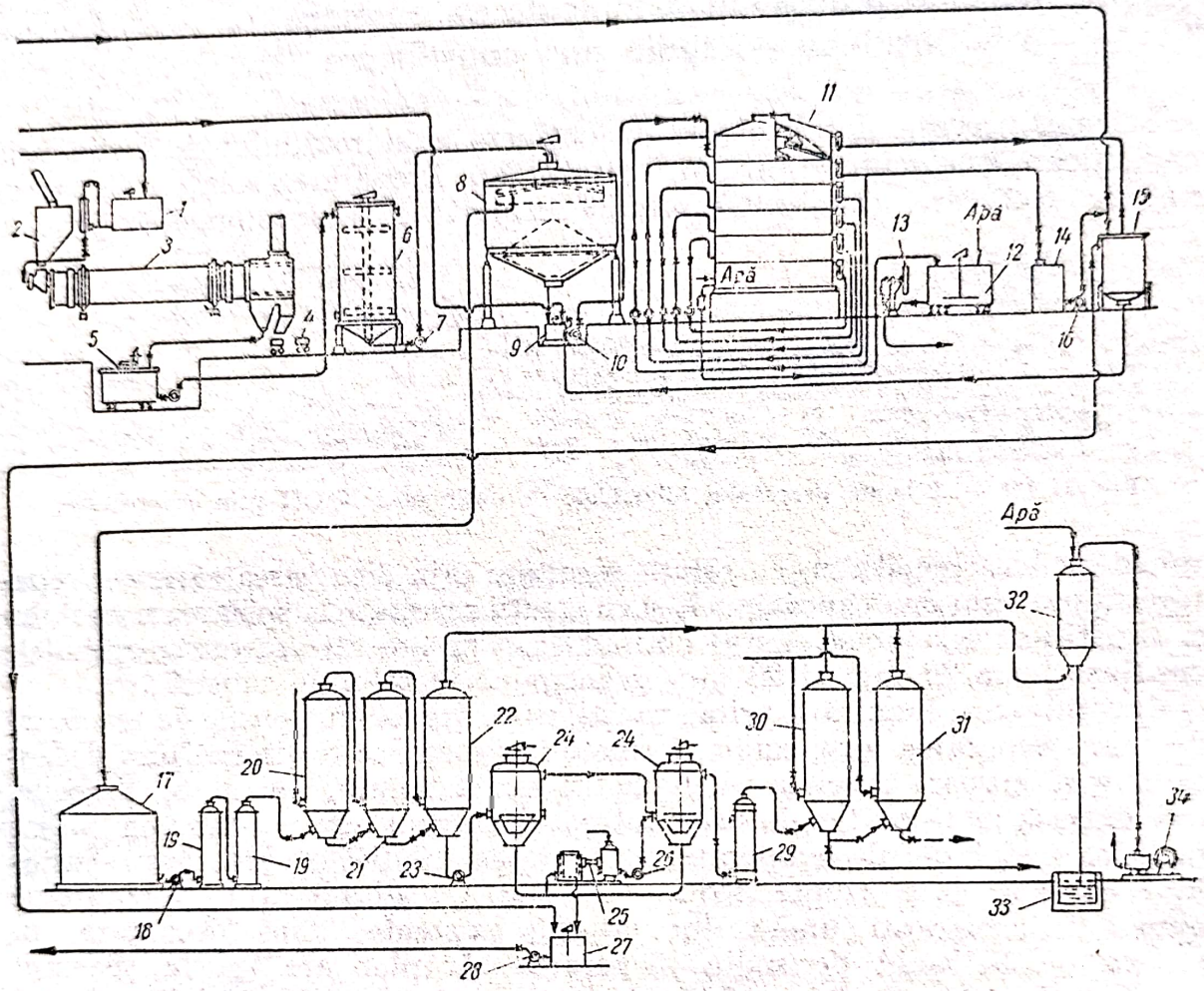


Fig. II.4.10 — Schema unei instalaţii de fabricare a hidroxidului de sodiu după procedeul cu var şi sodă.

1 — rezervor soluţie sodă; *2* — buncăr de var; *3* — tobă de caustificare; *4* — vagonet pentru reziduuri; *5* — rezervor; *6* — caustificator vertical; *7,10,16,18,23,26,28* — pompe; *8* — decantor; *9* — rezervor pentru a doua caustificare; *11* — decantor spălător; *12* — rezervor pentru repulparea nămolului; *13* — pompă de nămol; *14* — rezervor apă de spălare; *15* — rezervor; *17* — rezervor de soluţii diluate; *19* — preîncălzitor de soluţii; *20* — evaporator (corpul *I*); *21* — evaporator (Corpul *II*); *22* — evaporator (corpul *III*); *24* — separator de săruri; *25* — filtru de vid; *27* — dizolvator pentru săruri; *29* — preîncălzitor de leşie; *30,31* — evaporator; *32* — condensator barometric; *33* — închidere barometrică; *34* — pompă de vid.

Pentru exemplificarea liniilor tehnologice pentru obţinerea hidroxidului de sodiu pe cale chimică, în figura II.4.10 este reprezentată o instalaţie de acest fel. În rezervorul (*7*) este depozitată soluţia de carbonat de sodiu cu 60 d.n. Na_2CO_3 (159 g/l) şi 20 d.n. NaOH (40 g/l), cu o temperatură de 353°K. Pentru o separare mai bună a sărurilor din instalaţia de evaporare, această soluţie trebuie să conţină şi circa 7 d.n. Na_2SO_4. Varul este

depozitat în buncărul (*2*). Cantități reglate de soluție și var pătrund în toba de caustificare (*3*). Aici se atinge un grad de transformare a carbonatului de sodiu de 75%. Durata de staționare a masei de reacție este de circa 12 minute. Suspensia se scurge în rezervorul (*5*), prevăzut cu agitare și prin pompa (*7*) este introdusă în caustificatorul vertical (*6*). Gradul de transformare crește la 85—90%, durata de staționare fiind de circa 3—4 ore. Suspensia este apoi pompată în decantorul (*8*) printr-un colector de distribuție prevăzut cu agitator. Leșia limpede colectată de sub clopotul decantorului este trimisă în rezervorul soluțiilor diluate (*17*), unde se adaugă și sulfură de sodiu pentru protecția țevilor de la evaporatoare.

Nămolul este trimis în spălătorul (*11*) prin pompa centrifugă (*10*) și anume în compartimentul superior. Decantorul spălător (*11*) are obișnuit 6 compartimente, fiecare avînd forma unui rezervor cilindric cu fund înclinat. În interiorul fiecărui compartiment se rotește un agitator fixat pe axul central. Fiecare compartiment este de asemenea, prevăzut cu un buzunar, o cutie dreptunghiulară de oțel și știuțuri de legătură. Nămolul proaspăt întîlnește în buzunarul compartimentului 1, soluția ieșită din compartimentul 2 și apoi intră în compartimentul 1. Nămolul se separă la partea de jos a compartimentului și de aici se scurge în buzunarul compartimentului 2, în care întîlnește soluția ieșită din compartimentul 3 ș.a.m.d. Soluția pentru spălare se introduce în compartimentul de jos și prin intermediul pompelor trece din compartiment în compartiment, în contracurent cu nămolul. Nămolul este depozitat în rezervorul (*12*) și evacuat cu pompa (*13*). Soluția de sodă este introdusă în rezervorul (*15*) și de aici o parte este trimisă pentru prepararea soluției de caustificare și alta în rezervorul (*27*).

Din rezervorul (*17*) soluția trece prin preîncălzitoarele (*19*) în sistemul de evaporare, alcătuit din trei evaporatoare cu vid (*20*, *21* și *22*). Primul corp de evaporare se încălzește cu abur viu; aburul din evaporatorul (*22*) trece în condensatorul barometric (*32*). Suspensia rezultată din corpul de evaporare (*22*) intră în decantoarele de săruri (*24*). În primul decantor se separă majoritatea sărurilor; soluția trece apoi în cel de al doilea decantor, în care se termină separarea. Suspensia consistentă trece în filtrul (*25*) și de aici, turta de săruri cade în rezervorul (*27*), iar soluția în (*24*). Sărurile se dizolvă și cu pompa (*28*) soluția este trimisă la prepararea soluției pentru caustificare. Soluția din decantorul (*24*) trece prin preîncălzitorul (*29*) în corpul de evaporare sub vid (*30*) în care se concentrează la 610 g/l. Această soluție poate fi considerată produs finit și este furnizată consumatorilor sub această formă. În vederea obținerii hidroxidului de sodiu solid, soluția trece în alt corp de evaporare (*31*) și apoi în instalația de topire.

Pentru continuarea evaporării apei este necesar ca soluția să fie încălzită pînă la o temperatură peste punctul de topire a hidroxidului de sodiu, ajungîndu-se pînă la 630—720 °K. Instalația de topire, încă frecvent utilizată, este alcătuită din cazane din fontă. Soluția curge continuu prin aceste cazane așezate în cascadă. Cazanele sînt încălzite cu foc direct și lucrează cu sau fără folosirea vidului. În ultimul timp, s-au construit evaporatoare tubulare sub vid, cu funcționare continuă, la care încălzirea are loc prin

Scanned with OKEN Scanner

condensarea unui lichid cu punct de fierbere ridicat. Hidroxidul de sodiu deshidratat se trece în butoaie de tablă sau se obţine în formă de solzi, la trecerea topiturii peste valţuri de răcire.

4.2. TEHNOLOGIA BICARBONATULUI DE SODIU PUR

4.2.1. Caracteristici, întrebuinţări, metode de fabricaţie

Bicarbonatul de sodiu cristalizează în sistemul monoclinic. În aer uscat compoziţia lui nu se schimbă în timp ; în prezenţa umidităţii pierde succesiv bioxidul de carbon şi trece în ,,secsvicarbonat'' $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. Bicarbonatul de sodiu pur se întrebuinţează în industria alimentară pentru conservarea cărnii, prepararea băuturilor gazoase, prepararea prafului de copt. etc. În industria farmaceutică bicarbonatul pur serveşte ca materie primă sau auxiliară la prepararea diferitelor produse farmaceutice. Bicarbonatul se foloseşte de asemenea la prepararea diferitelor substanţe chimice, în industria tăbăcăriei, la prepararea soluţiilor stingătoare de incendii, pentru prepararea pastelor de dinţi, etc.

Întrebuinţările acestui produs impun fabricarea lui într-o stare cît mai pură. Din compoziţia lui trebuie să lipsească complet sărurile de amoniu, metalele grele şi compuşii de arsen. Bicarbonatul de sodiu pur se obţine prin purificarea bicarbonatului de sodiu brut, obţinut în linia de sodă amoniacală. Se mai poate obţine şi prin prelucrarea sodei amoniacale. În ultimul caz, soda se dizolvă în apă şi soluţia se carbonatează într-o coloană de carbonatare. Suspensia de bicarbonat este filtrată şi bicarbonatul uscat şi ambalat. În primul caz, se face un amestec mecanic de bicarbonat brut şi apă, care se supune procesului de ,,descompunere umedă'' sau de decarbonatare. Soluţia de sodă obţinută este filtrată de impurităţi şi apoi prelucrată ca şi în cazul precedent. Această ultimă metodă este mai economică şi de aceea este cea mai frecvent folosită la scară industrială. Descompunerea umedă se foloseşte, cum s-a arătat şi pentru obţinerea soluţiilor de sodă necesare caustificării.

4.2.2. Structura procesului de carbonatare şi a celui de decarbonatare

Procesul chimic specific obţinerii bicarbonatului pur este carbonatarea. Acest proces poate fi exprimat prin următoarea ecuaţie caracteristică :

$$[Na_2CO_3 + H_2O]_l + [CO_2 + A_1'']_g \rightarrow [NaHCO_3]_s + \\ + [Na_2CO_3 + NaHCO_3 + H_2O]_l + [CO_2 + A_1'']_g \qquad (II.4.25)$$

Transformarea bicarbonatului pur se face prin procesul invers de decarbonatare, care poate fi exprimat prin ecuaţia caracteristică:

$$[NaHCO_3]_s + [Na_2CO_3 + H_2O]_l \rightarrow [Na_2CO_3 + H_2O]_l$$

Cele două ecuaţii caracteristice se includ în aceeaşi reacţie:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,NaHCO_3$$

Procesul de carbonatare face parte din procesul chimic tip dizolvare-reacţie-formare şi creştere de germeni. Mecanismul macrocinetic al acestui proces este reprezentat în figura II.4.11. Bioxidul de carbon transferat la contactul dintre faza lichidă şi gazoasă, se hidratează.

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3$$

Reacţia cu bicarbonatul de sodiu are loc în faza lichidă şi tot în această fază apar şi cresc cristalele de bicarbonat.

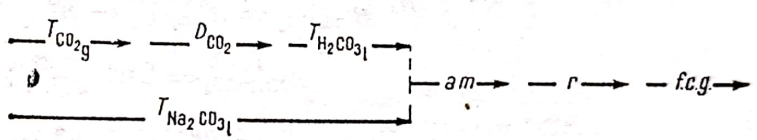


Fig. II.4.11 — Structura de bază a procesului de carbonatare a soluţiei de carbonat de sodiu.

Procesul de decarbonatare sau de debicarbonatare este în principiu tot un proces chimic tip dizolvare-reacţie-formare şi creştere de germeni. De această dată, faza nouă fiind gazoasă, formarea şi creşterea de germeni poate fi înlocuită cu desorbţia. Mecanismul macrocinetic poate fi reprezentat prin schema din figura II.4.12. Se poate presupune că bicarbonatul trece din faza solidă în faza lichidă şi că aici are loc reacţia de descom-

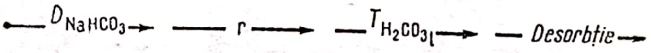


Fig. II.4.12 — Structura de bază a procesului de decarbonatare.

punere termică. Din volumul fazei lichide se transferă H_2CO_3 care se desoarbe şi trece în faza gazoasă sub forma bioxidului de carbon; în acelaşi timp are loc şi evaporarea apei.

Ecuaţia termochimică este de forma:

$$Na_2CO_{3\,sol} + H_2O_l + CO_{2\,g} \rightarrow 2NaHCO_{3s} \cdot \Delta_R H^0_{298} = -10{,}43 \text{ kcal.}$$

Aşa dar, procesul de carbonatare este exoterm, iar cel de decarbonatare endoterm. În primul caz este nevoie de răcire, în cel de al doilea de o încălzire, care se face obişnuit prin intermediul aburului. Contactul dintre fazele participante, se efectuează prin unul dintre modelele hidrodinamice specifice acestor tipuri de procese şi, în special, coloane umplute cu lichid, prevăzute cu talere, cu umplutură sau „goale".

Scanned with OKEN Scanner

4.2.3. Echilibrul procesului

Întrucît ambele procese implică o aceeaşi reacţie reversibilă, principala problemă de echilibru în ambele procese este determinarea echilibrului acestei reacţii.

Pentru calculele de echilibru se consideră reacţia:

$$Na_2CO_3 + H_2CO_3 \rightleftarrows 2NaHCO_3$$

Gradul de transformare al carbonatului de sodiu se defineşte, prin intermediul relaţiilor:

$$\eta = \frac{n^0_{Na_2CO_3} - n_{NaCO_3}}{n^0_{Na_2CO_3}} = \frac{n^0_{H_2CO_3} - n_{H_2CO_3}}{n^0_{Na_2CO_3}} = \frac{n_{NaHCO_3}}{2n^0_{Na_2CO_3}}. \qquad (II.4.26)$$

De aici:

$$n_{Na_2CO_3} = n^0_{Na_2CO_3} - n^0_{Na_2CO_3}\eta;$$

$$n_{NaHCO_3} = 2n^0_{Na_2CO_3}\eta;$$

$$n_{H_2CO_3} = n^0_{H_2CO_3} - n^0_{Na_2CO_3}\eta.$$

De asemenea:

$$n_T = n_{Na_2CO_3} + n_{H_2CO_3} + n^0_{H_2O} + n_{A'} = n^0_T.$$

Se poate, aşa dar, scrie prin neglijarea fazelor:

$$x_{Na_2CO_3} = \frac{n_{Na_2CO_3}}{n_T} = x^0_{Na_2CO_3}(1-\eta);$$

$$x_{H_2CO_3} = x^0_{H_2CO_3} - x^0_{Na_2CO_3}\eta;$$

$$x_{NaHCO_3} = 2x^0_{Na_2CO_3}\eta.$$

Prin introducerea acestor mărimi în expresia constantei de echilibru, scrisă sub forma:

$$K_x = \frac{x^2_{NaHCO_3}}{x_{Na_2CO_3} \cdot x_{H_2CO_3}},$$

se obţine:

$$K_x = \frac{4x^0_{Na_2CO_3}\eta^2}{(1-\eta)x_{CO_2}} = \frac{4x^0_{Na_2CO_3}\eta^2}{(1-\eta) \cdot H \cdot p_{CO_2}}.$$

De aici:

$$p_{CO_2} = \frac{4x^0_{Na_2CO_3}\eta^2}{(1-\eta)K}. \qquad (II.4.27)$$

Această ecuaţie nu este în general valabilă, deoarece s-a dedus neglijîndu-se fazele. Ea poate servi însă pentru a se ajunge la o ecuaţie empirică şi anume:

$$p_{CO_2} = \frac{A \cdot x_{Na}^{n} \cdot \eta^2}{(1-\eta)H(B-t)}, \text{ mm Hg.}$$

În conformitate cu datele experimentale asupra echilibrului în intervalul 290-340 °K, coeficienţii A şi B au valorile: $A = 76$, $B = 185$. Echilibrul lichid-solid se urmăreşte pe diagramele de solubilitate în sistemul Na_2CO_3 $NaHCO_3$—H_2O.

4.2.4. Descompunerea bicarbonatului de sodiu pur la scară industrială

În figura II.4.13 este indicată schema unei instalaţii de descompunere umedă a bicarbonatului de sodiu brut. Turta de bicarbonat de sodiu pur, obţinută pe filtrul (2), cade în rezervorul cu agitare (3) şi apoi (4). În

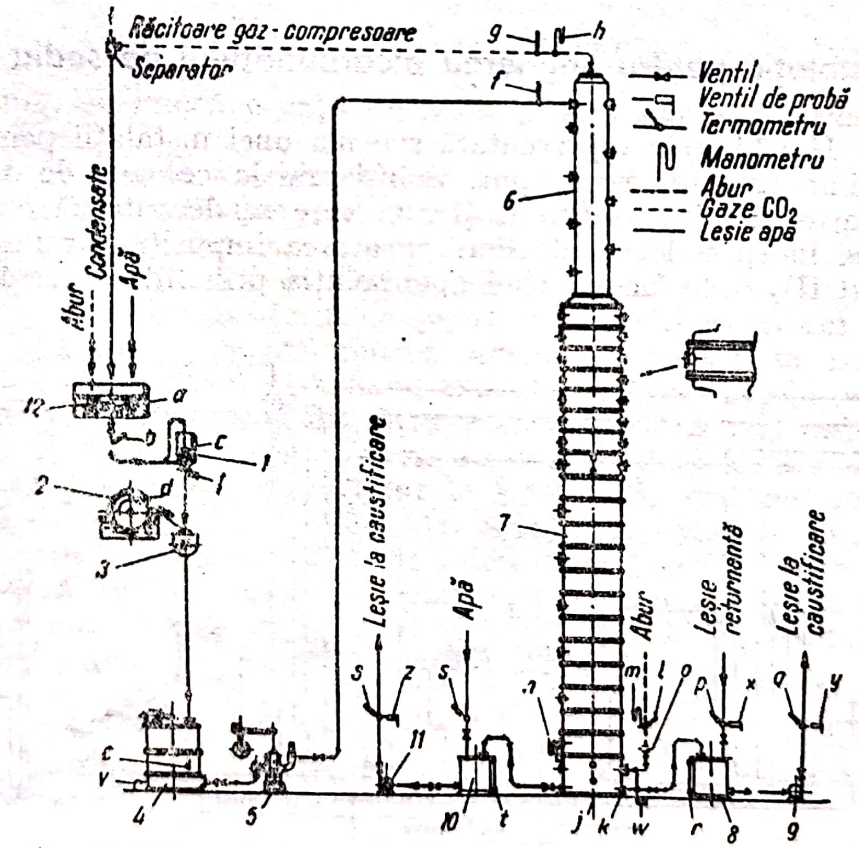


Fig. II.4.13 — Schema instalaţiei pentru descompunerea umedă a bicarbonatului de sodiu brut.

1 — regulator de debit; *2* — filtru rotativ; *3* — vas cu agitator; *4,8* — rezervoare tampon; *5,9,11* — pompe; *6* — preîncălzitor; *7* — decarbonator; *10* — rezervor; *12* — rezervor de apă; *a,c,j,r,t* — sticle de nivel, *b,f,g,l,p,q,s,ş* — termometre; *d* — bicarbonat brut; *e* — vizor; *u,m,n* — manometre; *o* — diafragma; *x,y,z* — ştuţuri de probă; *w,f,v* — ventile de probă.

rezervorul (3) se introduce şi apa necesară formării suspensiei, sub forma condensatelor din diferite puncte ale liniei de sodă calcinată. Suspensia din (4) este pompată (5) în preîncălzitorul (6), cilindru de oţel prevăzut în interior cu poliţe, care măresc suprafaţa de contact cu faza gazoasă ce urcă din decarbonator (7). Suspensia caldă cade în partea superioară a decarbonatorului, o coloană cu trei despărţituri. Prima despărţitură, cea superioară, este o coloană cu talere cu clopot, celelalte două sînt coloane cu umplutură. Suspensia parcurge toate compartimentele de barbotare şi prin intermediul unei plăci de distribuţie, este distribuită uniform pe umplutura din zona de mijloc şi apoi pe aceea din zona de jos. Aburul necesar pentru încălzire şi desorbţie se introduce la partea de jos a coloanei. Soluţia rezultată este depozitată în rezervorul (8) şi pompată apoi la utilizare.

Bicarbonatul brut conţine ca impurităţi săruri ca: NH_4Cl, NH_4HCO_3, NH_2-$COONH_4$. Aceste săruri se descompun şi amoniacul trece în faza gazoasă. Regimul de funcţionare al coloanei depinde de modul de utilizare a soluţiei de sodă obţinute.

4.2.5. Instalaţia pentru obţinerea bicarbonatului de sodiu pur

În figura II.4.14, este reprezentată schema unei instalaţii pentru fabricarea bicarbonatului de sodiu pur. Soluţia de la coloana de decarbonatare este introdusă în rezervorul (1), în care se decantează o parte din impurităţi şi în special cele de fier. Separarea impurităţilor insolubile — $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$ — se face trecînd apoi soluţia prin filtrul presă (3). Din

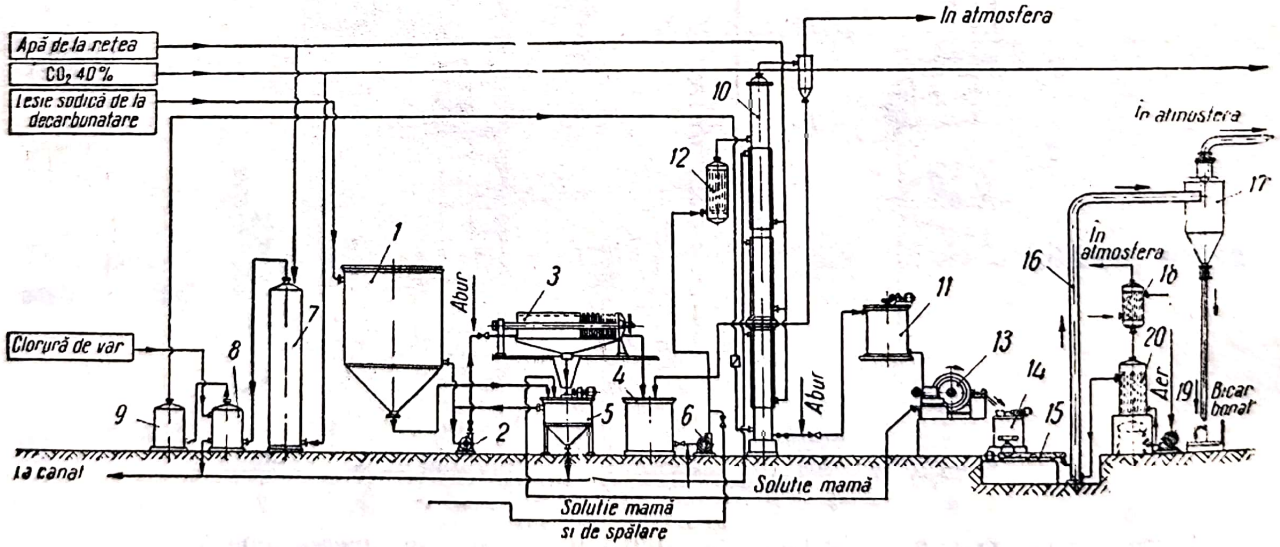


Fig. II.4.14 — Schema unei instalaţii pentru obţinerea bicarbonatului de sodiu pur.

1 — rezervor decantor pentru soluţia de la decarbonator; *2,6* — pompe; *3* — filtru presă; *4* — rezervor pentru soluţia filtrată; *5* — rezervor pentru soluţia mamă; *7,8,9* — turnuri de spălare; *10* — coloană de precipitare; *11* — rezervor tampon; *12* — răcitor tubular; *13* — centrifugă; *14* — alimentator cu agitator; *15* — transportor elicoidal; *16* — coloană de uscare; *17* — ciclon; *18* — preîncălzitor de aer; *19* — suflantă; *20* — calorifer.

Scanned with OKEN Scanner

rezervorul (4), soluţia filtrată este introdusă, după ce trece prin răcitorul tubular (12), în coloana de carbonatare (10), prevăzută cu cămaşă de răcire. Cealaltă fază reactant o constituie gazele de la cuptoarele de var. Aceste gaze se purifică şi se răcesc în turnurile de spălare (7), (8) şi (9) şi apoi se introduc la partea inferioară a coloanei de carbonatare.

Suspensia din coloana de carbonatare este depozitată în rezervorul cu agitare (11) şi de aici trece la centrifuga semicontinuă şi cu ax orizontal (13). Prin intermediul transportului elicoidal (15) cristalele de bicarbonat sînt introduse în coloana de uscare (16). Uscătorul este alimentat cu aer încălzit în caloriferul (20). Ciclonul de desprăfuire (17) descarcă produsul uscat în saci. Soluţia mamă de la centrifugă este readusă în circuit.

Cinetica absorbţiei bioxidului de carbon în soluţii de carbonat de sodiu a fost cercetată de un număr mare de autori. Toate datele obţinute arată, că în condiţiile obişnuite, în coloanele cu umplutură sau barbotare, procesul se desfăşoară după modelul macrocinetic transfer H_2CO_3 prin faza lichidă. Ecuaţia cinetică a procesului are ca urmare, forma cunoscută:

$$-\bar{r}_{H_2CO_3} = K_T \left(C_{CO_2[]_g} + K_1 C_{H_2CO_3[]_l}\right) \qquad \text{(II.4.28)}$$

În literatură, se indică ecuaţii empirice pentru calculul coeficienţilor de absorbţie K_T.

Procesul de uscare a cristalelor de bicarbonat trebuie realizat pînă la 350 °K, deoarece la temperaturi mai ridicate are loc descompunerea termică. Mai mult, pentru a preveni descompunerea, uscarea se realizează într-un mediu de bioxid de carbon. Se folosesc obişnuit două tipuri de uscătoare şi anume: uscătorul cu benzi multiple şi uscătorul pneumatic.

Uscătorul cu benzi constă dintr-o cameră prismatică, în care se mişcă cîteva benzi fără sfîrşit. Materialul este introdus pe banda superioară şi cu o anumită grosime, circulă către celălalt capăt şi aici cade pe banda următoare şi circulă în sens invers. În contracurent circulă aer încălzit.

Uscătorul pneumatic, reprezentat în schema de mai sus, are ca parte principală camera de uscare (16). Materialul solid este introdus în camera de uscare printr-un alimentator cu talere. Aerul încălzit, care circulă cu ajutorul ventilatorului plasat la partea superioară a ultimului ciclon, antrenează granulele de bicarbonat şi la 315 — 325 °K acestea se usucă. Cicloanele, plasate în serie, captează materialul uscat.

Bibliografie

Lucrări generale

1. Ramm, M. V. *Absorbţionnîe proţesî v himiceskoi promîşlenosti*. Goshimizdat, Moskva, 1951.
2. Te-Pan-Go. *Proizvodstvo sodî*. Goshimizdat, Moskva, 1948.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 5

TEHNOLOGIA SĂRURILOR ANORGANICE

5.1. INTRODUCERE

În ansamblul dezvoltării industriei chimice, industria sărurilor anorganice ocupă un loc important, deoarece creşterea producţiei celorlalte ramuri industriale necesită cantităţi şi sortimente din ce în ce mai mari de săruri. Pentru industria sărurilor, aceasta înseamnă mărirea capacităţilor de producţie a fabricilor existente, construcţia de noi unităţi cu tehnologiile actuale îmbunătăţite, adoptarea de tehnologii moderne.

O caracteristică principală a industriei sărurilor în prezent o constituie tendinţa de trecere de la producţia de mic tonaj la producţia de mare tonaj şi de la liniile tehnologice discontinui la liniile tehnologice continui, prevăzute cu dispozitive de control şi reglare automată. O altă caracteristică a industriei sărurilor este reprezentată de diversitatea mare a materiilor prime utilizate pentru obţinerea unuia şi aceluiaşi produs, ceea ce determină o mare diversitate a schemelor tehnologice.

Eventualitatea prelucrării materiilor prime diferite în aceeaşi unitate industrială obligă la conceperea liniilor tehnologice astfel încît acestea să ofere o mare mobilitate şi adaptabilitate în exploatare. Această situaţie aduce în discuţie problema proceselor şi operaţiilor tipizate şi uneori chiar a liniilor tehnologice întregi. De altfel şi în prezent se întîlnesc cazuri în care în aceeaşi instalaţie se obţin mai multe produse cu tehnologii apropiate.

O caracteristică de asemenea importantă o constituie faptul că fabricarea sărurilor trebuie să se realizeze cu eficienţă economică maximă. Aceste caracteristici sînt ilustrate în figura II.5.1-*a* şi figura. II.5.1-*b* în care sînt redate dinamica producţiei şi a preţului de vînzare pentru sulfatul de aluminiu (*a*) şi sulfatul de sodiu (*b*). Din diagramele prezentate reiese şi un alt aspect al tehnologiei sărurilor şi anume fluctuaţiile mari de producţii, funcţie de cerinţele diverselor ramuri utilizatoare. Aceste aspecte specifice impun alegerea judicioasă a condiţiilor de amplasare, a materiilor prime şi a liniilor tehnologice care urmează să producă săruri.

Proiectarea unităţilor noi cu capacităţi de producţie mari, cu funcţionare continuă, cu productivităţi sporite necesită însă cunoaşterea unui volum minim de date referitoare la procesul considerat, date care să poată fi folosite pentru calculul tehnic. Aceste date privesc proprietăţile sistemelor în care procesele se desfăşoară, caracteristicile termodinamice, cinetice, hidrodinamice cît şi problemele tipurilor de reactoare şi aparate utilizate.

Scanned with OKEN Scanner

Cercetările existente referitoare la procesele de obţinere a sărurilor sînt în număr redus şi prezintă unele particularităţi care crează dificultăţi în utilizarea rezultatelor. Astfel, majoritatea cercetărilor, atunci cînd există, sînt efectuate pentru anumite tipuri de materii prime, în instalaţii de

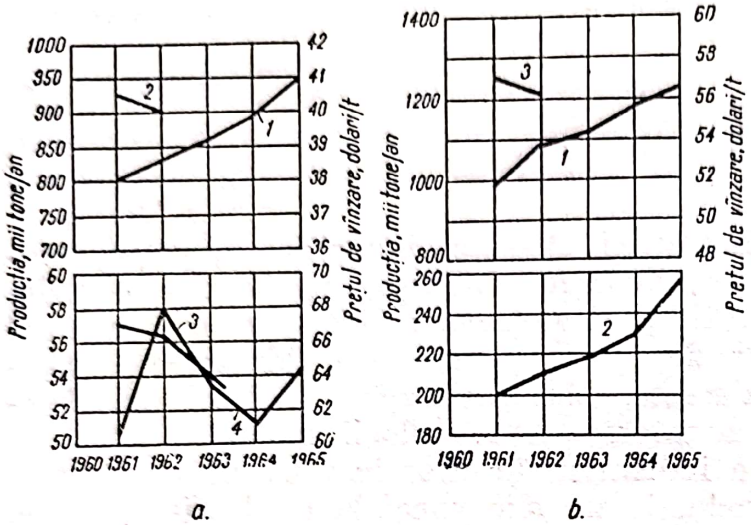


Fig. II.5.1 — Dinamica producţiei şi a preţului de vînzare a sulfatului de aluminiu (*a*) şi a sulfatului de sodiu (*b*)

a) *1* — Producţia sulfatului de aluminiu comercial. *2* — preţul de vînzare; *3* — sulfatul de aluminiu liber de fier; *b*) *1* — producţia sulfatului de sodiu; *2* — sulfat de sodiu obţinut din clorură de sodiu şi acid sulfuric; *3* — preţul de vînzare al sulfatului de sodiu anhidru.

laborator obişnuite, ceea ce nu dă posibilitatea generalizării datelor şi utilizării acestora la scară industrială. Apare deci, în prezent, necesitatea ca şi procesele de obţinere a sărurilor să se studieze cu metodele ingineriei chimice, astfel încît rezultatele cercetărilor să poată fi folosite pentru conceperea şi proiectarea instalaţiilor industriale.

În cele ce urmează se vor prezenta aspectele moderne ale tehnologiei unora din principalele săruri anorganice.

5.2. TEHNOLOGIA COMPUŞILOR DE SULF

Sărurile acizilor hidrogenaţi şi oxigenaţi ai sulfului cît şi halogenurile de sulf prezintă un interes larg pentru multe sectoare economice. Diversitatea domeniilor actuale de utilizare a acestora a determinat sporirea, uneori apreciabilă, a producţiei şi a sortimentelor fabricate.

5.2.1. Tehnologia sulfurii de sodiu

5.2.1.1. Probleme generale

Din grupa sărurilor alcaline ale acizilor hidrogenaţi ai sulfului importanţă industrială au sulfhidratul de sodiu NaSH, sulfura de sodiu Na_2S şi polisulfurile de tipul: Na_2S_2, Na_2S_3, Na_2S_4.

Sulfhidratul de sodiu se obţine prin introducerea hidrogenului sulfurat într-o soluţie de hidroxid sau sulfură de sodiu. Polisulfurile se obţin prin dizolvarea sulfului elementar în soluţii de sulfură de sodiu.

Atît sulfhidratul cît şi polisulfurile se folosesc în industrie în special sub forma soluţiilor concentrate, domeniul principal de utilizare al acestora fiind fabricarea coloranţilor cu sulf.

Sulfura de sodiu reprezintă, prin volumul producţiei şi diversitatea utilizărilor, cel mai important reprezentant al grupei. Sulfura de sodiu pură, anhidră, se prezintă sub formă de cristale de culoare roz-albă, solubile în apă. În figura II. 5.2, se indică diagrama de solubilitate în sistemul Na_2S — H_2O. În literatura curentă sînt date valorile proprietăţilor fizico-chimice ale sulfurii de sodiu şi ale soluţiilor apoase ale acesteia. Sulfura de sodiu se întrebuinţează în industria coloranţilor, industria textilă, în tăbăcărie, în flotaţia minereurilor, în industria chimică ş.a.

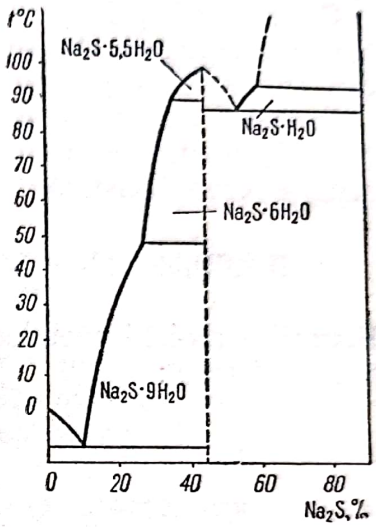


Fig. II.5.2 — Diagrama de solubilitate în sistemul $Na_2S—H_2O$.

5.2.1.2. Metode de obţinere a sulfurii de sodiu

Necesitatea realizării producţiei de sulfură de sodiu de calităţi diferite, în condiţiile eficienţei economice maxime, a determinat apariţia unui însemnat număr de procedee pentru obţinerea acestui produs. Cele mai importante procedee pentru obţinerea sulfurii de sodiu sînt:

— reducerea sulfatului de sodiu şi a sulfitului de sodiu, deşeu rezultat în industria fenolului şi β -naftolului. Pentru reducere se foloseşte atît combustibilul solid (cărbune de pămînt, cocs, cărbune de lemn), cît şi gaze reducătoare (hidrogen, oxid de carbon, metan, gaze de generator, etc);

— reducerea polisulfurilor cu amalgam de sodiu;

— reducerea tiosulfatului de sodiu rezultat la purificarea gazelor după metoda arsen-sodă;

— tratarea topiturii de sulfură de bariu, obţinută la reducerea sulfatului de bariu, cu sulfat de sodiu;

— tratarea cu hidrogen sulfurat a soluţiilor de hidroxid sau carbonat de sodiu.

Procedeul cu cea mai mare pondere actuală este procedeul de reducere a sulfatului sau sulfitului de sodiu. Pentru obţinerea sulfurii de sodiu de puritate ridicată se foloseşte procedeul cu amalgam, celelalte procedee au doar utilizări restrînse. În ţara noastră sulfura de sodiu se obţine prin reducerea sulfitului de sodiu deşeu în industria organică; paralel s-au întreprins cercetări pentru obţinerea acestui produs prin metoda cu amalgam.

Scanned with OKEN Scanner

5.2.1.3 Obținerea sulfurii de sodiu prin reducerea sulfatului sau sulfitului de sodiu cu cărbune

Ca materii prime se folosesc sulfatul de sodiu industrial obținut prin tratarea clorurii de sodiu cu acid sulfuric, sau sulfitul de sodiu deșeu din industria organică și cărbune de pămînt sau cocs.

Procesul chimic specific obținerii sulfurii de sodiu se desfășoară în topitură și, la utilizarea sulfatului de sodiu, poate fi exprimat prin următoarea ecuație caracteristică:

$$[Na_2SO_4 + A_1'']_s + [C + A_2'']_s \rightarrow [Na_2S + Na_2SO_4 + A'']_l + [CO_2 + CO]_g \quad (II.5.1)$$

Ecuațiile stoichiometrice prin care se realizează transformarea, au următoarea formă:

$$Na_2SO_4 + 2C \rightleftarrows Na_2S + 2CO_2 \quad (II.5.2)$$

$$Na_2SO_4 + 4C \rightleftarrows Na_2S + 4CO \quad (II.5.3)$$

$$2Na_2SO_3 + 3C \rightleftarrows 2Na_2S + 3CO_2 \quad (II.5.4)$$

$$2Na_2SO_3 + 6C \rightleftarrows 2Na_2S + 6CO \quad (II.5.5)$$

Analiza termodinamică arată că procesul de reducere a sulfatului sau sulfitului de sodiu se poate desfășura după ambele tipuri de reacții (II.5.2), (II.5.4) și corespunzător (II.5.3) și (II.5.5), deci carbonul existent în șarjă se oxidează în timpul reducerii cu formare de oxid de carbon și bioxid de carbon. Realitatea reducerii cu formare CO și CO_2 este confirmată și prin consumul practic de combustibil. În cazul reducerii după reacția (II.5.2), sînt necesare teoretic 169 kg carbon pentru 1t. Na_2SO_4 100%, în timp ce în practică se folosesc 220-230 kg carbon. În gazele care rezultă din reactor se găsesc totuși cantități neînsemnate de CO, deoarece acesta este oxidat de către oxigenul adus în sistem prin aerul fals aspirat în reactor.

Alături de reacțiile principale care duc la formarea sulfurii de sodiu, în sistem au loc și reacții secundare care duc la apariția Na_2CO_3, $Na_2S_2O_3$, Na_2SiO_3, etc.

Carbonatul de sodiu apare în urma reacției dintre Na_2S și CO_2 cu vaporii de apă sau oxigenul din gaze conform ecuațiilor:

$$Na_2S + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + H_2S \quad (II.5.6)$$

$$[Na_2S + CO_2 + 3/2O_2 = Na_2CO_3 + SO_2 \quad (II.5.7)$$

Ca rezultat al interacțiunii SO_2 cu CO și H_2S, în faza gazoasă apare sulful elementar și cantități mici de COS.

Scanned with OKEN Scanner

Apariţia SO_2 şi S în faza gazoasă fac posibile reacţiile de formare a Na_2SO_3 şi $Na_2S_2O_3$, conform ecuaţiilor :

$$Na_2S + SO_2 + H_2O = Na_2SO_3 + H_2S \quad (II.5.8)$$

$$Na_2SO_3 + 1/2S_2 = Na_2S_2O_3 \quad (II.5.9)$$

SiO_2 şi Al_2O_3 care există în materia primă reacţionează de asemenea conform reacţiilor :

$$Na_2SO_3 + SiO_2 = Na_2SiO_3 + SO_2 \quad (II.5.10)$$

$$Na_2SO_3 + Al_2O_3 = 2\ NaAlO_2 + SO_2 \quad (II.5.11)$$

Reacţiile secundare de mai sus duc la pierderi de sulf cu gazele şi cu produsul finit şi deci micşorează randamentul în Na_2S.

Pentru a limita reacţiile secundare se impun, în primul rînd, anumite condiţii de puritate materiilor prime. Astfel, materia primă sulfatică trebuie să conţină mai puţin de 5-7% H_2O şi cantităţi mici de oxizi metalici; cărbunele utilizat trebuie să aibă un conţinut scăzut de apă, substanţe volatile şi cenuşă.

Structura masei de reacţie corespunde amestecului macroscopic între granulele de sulfat sau sulfit, granulele de cărbune şi faza gazoasă în stadiul iniţial, înainte de apariţia topiturii. După apariţia topiturii structura masei de reacţie corespunde amestecului macroscopic între granulele de cărbune, soluţia în stare topită de sulfat, sulfit, sulfură şi faza gazoasă.

Sistemul de obţinere a sulfurii de sodiu este deci deosebit de complex şi probabil datorită acestui fapt există puţine cercetări referitoare la acest proces. Din această cauză alegerea şi proiectarea reactorului se face pe cale empirică.

Reactorul în care se realizează procesul de reducere este denumit, în mod obişnuit, cuptor de reducere. În acest scop se utilizează în industrie cuptoarele rotative cu acţiune periodică sau cu acţiune continuă. În figura II.5.3, este redată schema cuptorului rotativ cu acţiune continuă, a cărui funcţionare este cunoscută.

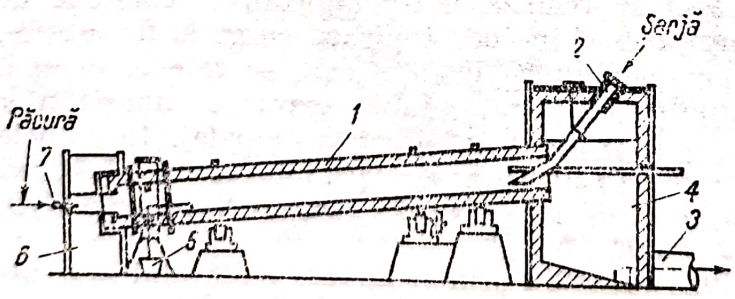


Fig. II.5.3 — Schema cuptorului rotativ cu acţiune continuă.
1 — cuptor rotativ; *2* — tub de alimentare; *3* — gaze reziduale, în atmosferă; *4* — cameră de deprăfuire; *5* — colector de topitură; *6* — cameră de ardere; *7* — arzător.

În acelaşi scop au fost propuse cuptoarele electrice, cuptorul tip cuvă, cuptorul în suspensie. Cea mai mare răspîndire actuală o au încă cuptoarele rotative. În aceste reactoare materiile prime în prealabil măcinate, clasate şi amestecate se introduc prin capătul cu temperatura cea mai scăzută a reactorului. Are loc încălzirea materialului pînă la temperatura de topire, urmată

de desfășurarea reacțiilor în faza lichidă. Cercetările cinetice arată că în prima perioadă, corespunzătoare desfășurării procesului în sistemul solid-gaz, vitezele de transformare sînt mult mai reduse decît în perioada a doua care corespunde desfășurării procesului în sistemul solid-lichid-gaz. Temperatura de transformare este cuprinsă între 1050—1400°K.

Pentru a păstra mobilitatea masei de reacție necesară evacuării din reactor se lasă o cantitate oarecare de materie primă sulfatică neredusă. Evacuarea topiturii din cuptor se face în zonele cu cea mai înaltă temperatură, la o mică distanță de capătul inferior al cuptorului. În reactor se introduc gaze cu temperatura de 1520—1540°K care rezultă prin arderea combustibilului într-un focar, aerul necesar arderii reglîndu-se astfel încît în gaze conținutul în oxigen să nu depășească 1,5%. Dezavantajul principal al cuptoarelor rotative îl constituie formarea inelelor de material solidificat pe pereții reactorului. Pentru a evita acest lucru s-a recurs la adaosul de material inert în șarjă.

Cuptoarele tip cuvă funcționează cu mult mai intens decît cuptoarele rotative, sînt mai rezistente și mai simple în construcție, dar prezintă dezavantajul că materia primă sulfatică se poate folosi numai brichetată. În ceea ce privește cuptoarele electrice, experiențele au arătat că cele mai bune rezultate se obțin utilizînd cuptorul electric tip ciclon, cu funcționare continuă.

Trecerea Na_2S din topitură în soluție se realizează prin două metode și anume: metoda de solvire a topiturii reci și metoda de solvire a topiturii fierbinți.

Metoda de solvire a topiturii reci este o metodă veche, neeconomică, utilizată mai ales acolo unde reducerea se realizează în reactoare cu acțiune discontinuă. După această metodă sulfura de sodiu brută răcită și sfărîmată se dizolvă în soluții fierbinți de sulfură de sodiu. Aparatele pentru dizolvare sînt de diferite tipuri, amestecătoare mecanice, aparate cu fund dublu, autoclave. Operația de dizolvare se conduce la temperatura de 360—365°K obținîndu-se o soluție care în mod obișnuit conține 23—30% Na_2S, 1—6% Na_2CO_3, 0,5—3% Na_2SO_4, 0,2—1% Na_2SO_3, 0,5—1,5% $Na_2S_2O_3$. Această soluție este trecută la decantare sau filtrare pentru separarea impurităților mecanice, apoi soluția limpede este trimisă la concentrare unde se obține soluția cu 60—62% Na_2S care este trecută direct în butoaie.

Prin metoda de solvire a topiturii fierbinți se înlătură operațiile de răcire, măcinare și concentrare și deci se realizează o importantă economie de combustibil și energie. Conform acestei metode topitura curge în fir subțire, într-o cameră de dizolvare pe un cilindru de oțel care se rotește în apă. Se obține o soluție concentrată de sulfură care, după separarea impurităților insolubile prin filtrare sau decantare, se trece direct la ambalaj. În ambele metode produsul finit se livrează sub forma unei mase monolitice, alcătuită dintr-un amestec de $Na_2S \cdot H_2O$ și eutecticul $Na_2S \cdot H_2O + Na_2S \cdot 5{,}5\,H_2O$, cu un conținut de aproximativ 60% Na_2S.

Procesul de obținere a sulfurii de sodiu prin reducerea sulfatului sau sulfitului de sodiu este realizat în prezent în industrie, prin mai multe scheme tehnologice, diferența esențială dintre acestea fiind determinată de tipul reactorului de reducere și de tipul aparatului de dizolvare. Astfel, în figura II.5.4, este redată schema care utilizează metoda de solvire a topiturii reci. În figura II.5.5, este redată schema care utilizează metoda de

Scanned with OKEN Scanner

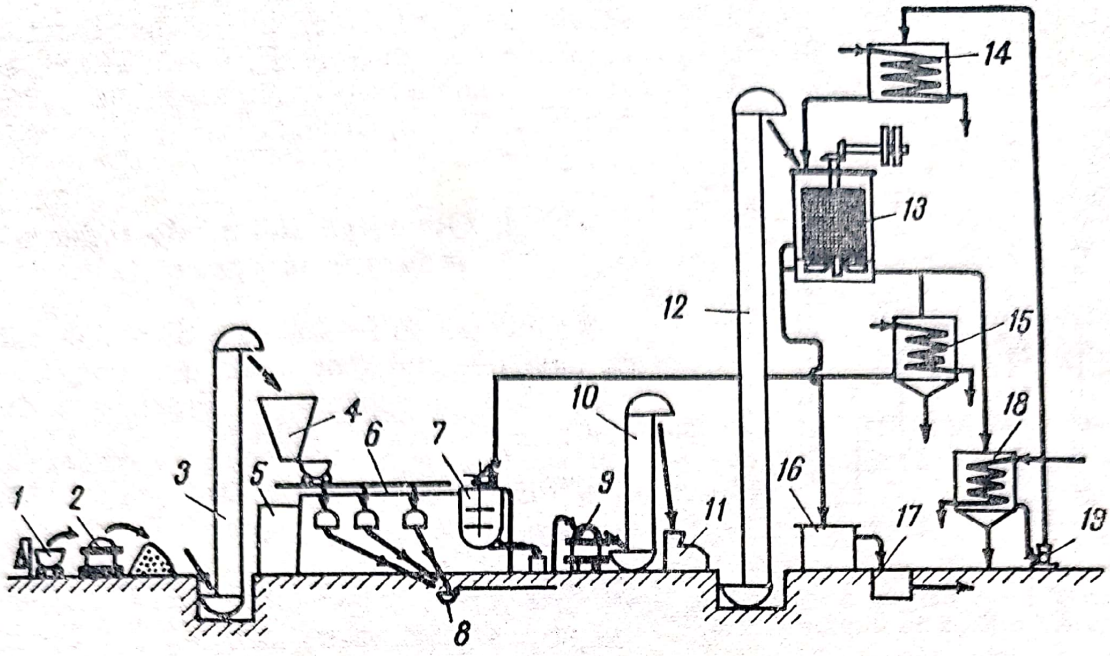


Fig. II.5.4 — Schema de obținere a Na_2S prin metoda dizolvării topiturii reci.

1 — vagonet-cîntar; *2,9* — concasoare cu fălci; *3,10,12* — elevatoare; *4* — buncăr; *5* — preîncălzitor; *6* — cuptor de reducere; *7* — căldare de topire; *8* — rezervor pentru topitură; *11* — concasor cu valțuri; *13* — dizolvator cu agitare mecanică; *14* — rezervor de presiune; *15,18* — evaporatoare; *16* — rezervor pentru nămol; *17* — separator de nămol; *19* — pompă centrifugă.

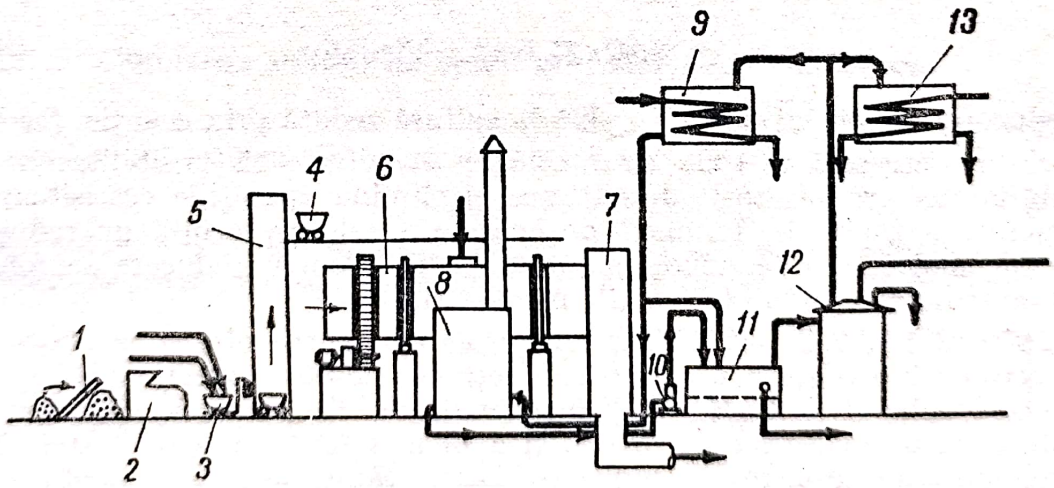


Fig. II.5.5 — Schema de obținere a Na_2S prin metoda dizolvării topiturii fierbinți.

1 — clasor; *2* — concasor cu valțuri; *3* — cîntar; *4* — vagonete pentru încărcare; *5* — elevator; *6* — cuptor rotativ de reducere; *7* — cameră de deprăfurire; *8* — cameră de dizolvare; *9* — rezervor; *10* — pompă centrifugă; *11* — filtru nutsche; *12* — montejus; *13* — rezervor de soluție concentrată.

Scanned with OKEN Scanner

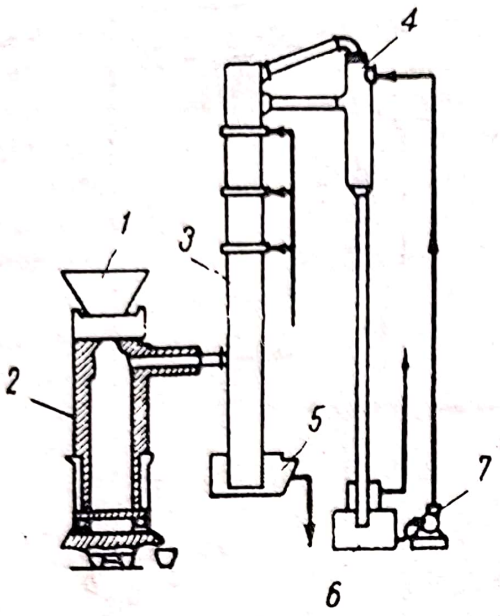


Fig. II.5.6 — Schema instalaţiei de obţinere a Na_2S în cuptorul cuvă.

1 — buncăr pentru sulfat; *2* — cuptor de reducere; *3* — turn pentru răcirea gazelor; *4* — automat hidraulic; *5* — închizător hidraulic; *6* — separator de gaze; *7* — pompă.

solvire a topiturii fierbinţi şi deci reactoare continui de reducere. În figura II.5.6, este redată schema instalaţiei de obţinere a Na_2S la utilizarea cuptorului cuvă.

5.2.1.4. Obţinerea sulfurii de sodiu prin reducerea cu gaze

Reducerea sulfatului şi sulfitului de sodiu cu gaze de generator, gaze naturale, hidrogen, oxid de carbon, se desfăşoară după următoarele reacţii globale:

$$Na_2SO_4 + 4CO = Na_2S + 4CO_2 \quad (II.5.12)$$

$$Na_2SO_4 + 4H_2 = Na_2S + 4H_2O \quad (II.5.13)$$

$$Na_2SO_4 + CH_4 = Na_2S + CO_2 + 2H_2O \quad (II.5.14)$$

$$Na_2SO_3 + 3CO = Na_2S + 3CO_2 \quad (II.5.15)$$

$$Na_2SO_3 + 3H_2 = Na_2S + 3H_2O \quad (II.5.16)$$

$$4Na_2SO_3 + 3CH_4 = 4Na_2S + 3CO_2 + 6H_2O \quad (II.5.17)$$

Cercetări recente au arătat că reducerea sulfatului de sodiu cu hidrocarburi gazoase, la temperaturi cuprinse între 920° şi 1000 °K are loc în două etape. În prima etapă are loc reducerea sulfatului de sodiu la sulfit, în a doua etapă au loc paralel două reacţii: descompunerea sulfitului de sodiu cu formare de sulfat şi sulfură de sodiu conform ecuaţiei:

$$4\,Na_2SO_3 \rightleftarrows Na_2S + 3Na_2SO_4 \quad (II.5.18)$$

şi reducerea sulfitului de sodiu pînă la sulfură redată prin ecuaţia (II.5.17).

Folosirea acestei metode de fabricare a sulfurii dă posibilitatea de a se obţine un produs lipsit de cărbune şi elimină operaţiile costisitoare de prelucrare a topiturii. În afară de aceasta gazele reprezintă un reducător cu mult mai ieftin decît combustibilul solid. Pentru reducere se folosesc cuptoare rotative orizontale sau cuptoare tip cuvă.

În figura II.5.7 se dă schema de principiu pentru obţinerea Na_2S prin reducere cu hidrogen la o uzină în funcţiune. Conform acestei scheme, sulfatul sau sulfitul de sodiu cu dimensiunea de 1—2 mm se calcinează în prealabil la temperatura de 870 °K şi apoi la temperatura de 670—729 °K se introduce în cuptorul de reducere. Drept catalizator se foloseşte praful de pirită care se adaugă înainte de calcinare. Hidrogenul obţinut electrolitic se introduce preîncălzit la 1090 °K, în cantitate de 6—8 ori mai mare decît cantitatea stoichiometrică. Procesul de reducere se realizează într-un cuptor rotativ orizontal cu lungimea de 20 m şi diametrul exterior de 3,1 m.

Scanned with OKEN Scanner

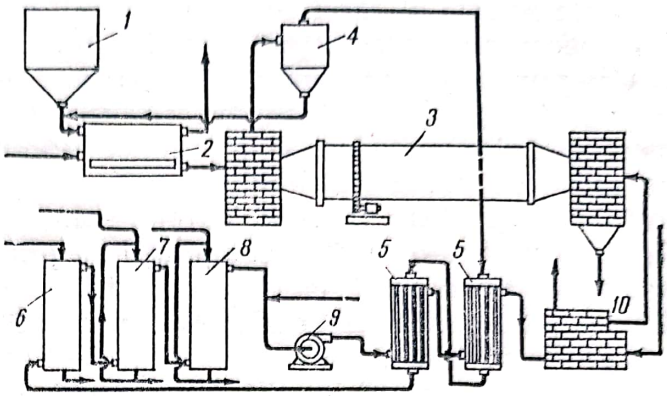


Fig. II.5.7 — Schema instalației de obținere a sulfurii de sodiu prin reducere cu hidrogen

1 — buncăr pentru sulfat; *2* — cuptor de calcinare; *3* — cuptor rotativ de reducere; *4* — ciclon; *5* — schimbătoare de căldură; *6* — scruber; *7,8* — absorbitoare pentru hidrogen sulfurat; *9* — ventilator; *10* — preîncălzitor de hidrogen.

Gazele rezultate din cuptor se deprăfuiesc într-un ciclon, se răcesc pentru condensarea vaporilor de apă, sînt trecute apoi la spălare cu NaOH și H_2O pentru îndepărtarea H_2S și în final sînt reîntoarse în circuit.

Na_2S care rezultă din cuptor cu o temperatură de 1020°K se răcește, în atmosferă de azot, într-un vas de oțel, apoi într-un șnec cu manta de apă. Produsul finit conține 95% Na_2S, 2% Fe_2O_3, 0,5—1% Na_2CO_3, 1% NaCl și 1—1,5% Na_2SO_3 și $Na_2S_2O_3$.

Neajunsurile principale ale metodei sînt reprezentate de consumul ridicat de hidrogen, prețul hidrogenului, necesitatea de a avea la dispoziție azot și folosirea Na_2SO_4 cu un conținut scăzut în NaCl. Din această cauză metoda este rațională numai atunci cînd se dispune de hidrogen ieftin și sulfat de sodiu natural.

O mai mare perspectivă o are reducerea cu gaze naturale, cu gaze industriale care conțin oxid de carbon și cu gaze de generator sau cocserii. Acestea sînt mult mai ieftine și nu mai este necesară reintroducerea lor în circuit, putînd fi folosite în continuare drept combustibil.

5.2.1.5. Obținerea sulfurii de sodiu prin metoda cu amalgam

Acest procedeu de obținere a sulfurii de sodiu are la bază reacția de reducere a polisulfurii de sodiu cu amalgam conform ecuației:

$$Na_2S_4 + 6Na = 4Na_2S \qquad (II.5.19)$$

Procedeul este reprezentat schematic în figura II.5.8. În soluția de sulfură de sodiu se introduce sulf elementar, cu puritate ridicată, astfel încît să se

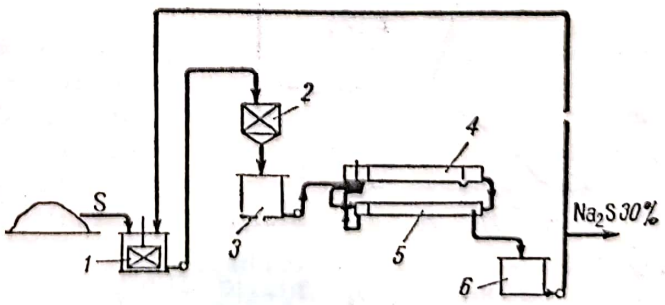


Fig. II.5.8 — Schema obținerii Na_2S prin procedeul cu amalgam.

1 — vas pentru dizolvarea sulfului; *2* — filtru presă; *3* — rezervor soluție polisulfură; *4* — celulă cu mercur; *5* — aparat de descompunere; *6* — rezervor soluție sulfură 30%.

formeze soluţie al cărei conţinut de sulf şi de sodiu să corespundă raportului stoichiometric corespunzător Na_2S_4. Soluţia se filtrează pentru separarea impurităţilor mecanice şi se trimite în reactorul de descompunere al unei instalaţii de electroliză a clorurii de sodiu prin metoda cu catod de mercur. În reactor nu se introduce grafit, astfel încît întreaga cantitate de sodiu se poate combina cu polisulfura, fără degajare de hidrogen. În instalaţie se obţin în mod curent soluţii de 30% Na_2S, în anumite condiţii putîndu-se obţine direct soluţii cu pînă la 60% Na_2S. Sulfura de sodiu preparată pe această cale se caracterizează printr-o puritate deosebită şi din această cauză procedeul este utilizat pentru obţinerea produsului de calitate superioară.

5.2.2. Tehnologia sulfitului, bisulfitului şi pirosulfitului de sodiu

5.2.2.1. Probleme generale

Sulfitul de sodiu cristalizat se prezintă sub formă de prisme hexagonale de culoare albă, solubile în apă. În figura II.5.9 este redată diagrama de echilibru în sistemul $Na_2SO_3—H_2O$; pe diagramă se remarcă existenţa unui singur hidrat de forma $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$.

Bisulfitul de sodiu nu există decît în soluţie. La evaporarea soluţiei nu se depun cristale de $NaHSO_3$, ci cristale de $Na_2S_2O_5$.

Pirosulfitul de sodiu se prezintă sub formă de cristale incolore sau alb-gălbui. Este solubil în apă formînd soluţiile de bisulfit, deoarece anionul $S_2O_5^{2-}$ nu este stabil în soluţie apoasă, ci hidrolizează după ecuaţia:

$$S_2O_5^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HSO_3^- \qquad \text{(II.5.20)}$$

Diagrama de echilibru în sistemul $Na_2S_2O_5$ — H_2O este redată în figura II.5.10. De pe diagramă se vede că în sistem apare un hidrat de forma $Na_2S_2O_5 \cdot 7H_2O$.

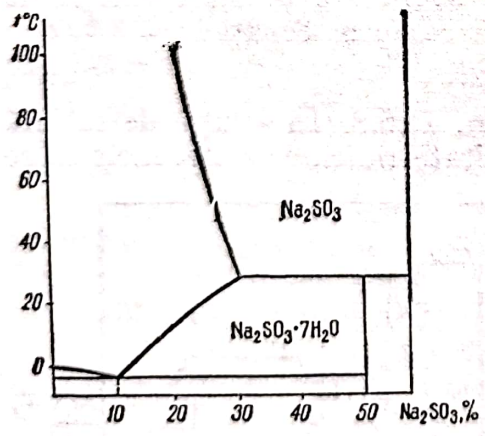


Fig. II.5.9 — Diagrama de echilibru în sistemul $Na_2SO_3—H_2O$

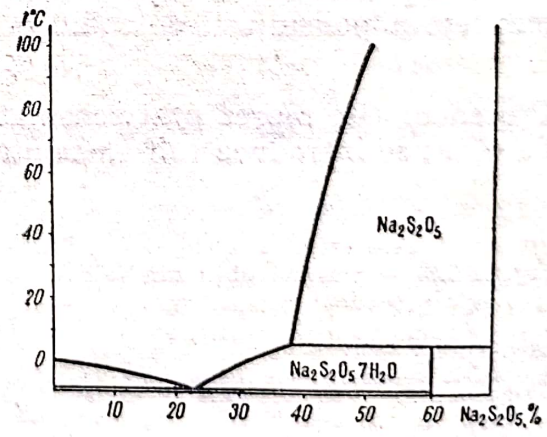


Fig. II.5.10 — Diagrama de echilibru în sistemul $Na_2S_2O_5—H_2O$

Sulfitul de sodiu se foloseşte în industria pielăriei, în industria fotografică, cinematografică şi în medicină. Bisulfitul de sodiu se foloseşte în industria textilă pentru albirea ţesăturilor,în industria alimentară, în industria celulozei. Pirosulfitul are aceleaşi întrebuinţări ca şi bisulfitul; fabricarea acestuia este însă mai rentabilă deoarece se obţine în stare solidă şi este mai uşor de transportat.

Materiile prime principale pentru fabricarea acestor săruri sînt bioxidul de sulf şi alcaliile sub forma hidroxizilor şi carbonaţilor. În acest sens o deosebită importanţă prezintă problema utilizării gazelor reziduale diluate care conţin 0,3—1% SO_2. În afară de pierderile de sulf, aruncarea în atmosferă a cantităţilor mari de bioxid de sulf contravine normelor sanitare în vigoare. Aceste probleme se pun cu acuitate deosebită mai ales atunci cînd unităţile industriale se găsesc în centre populate.

Se profilează în prezent mai multe direcţii de cercetare în problema colectării şi utilizării bioxidului de sulf din gazele industriale. Cea mai mare parte din aceste metode se bazează pe legarea bioxidului de sulf cu agenţi alcalini, cu formarea sulfitului şi bisulfitului. Dependente de aceste metode sînt şi metodele combinate care leagă procesul de concentrare a bioxidului de sulf cu obţinerea de îngrăşăminte sau de alte produse utile.

Metodele de fabricare a acestor compuşi constau în esenţă din tratarea carbonaţilor sau a hidroxizilor cu bioxid de sulf. Procesele de obţinere a compuşilor menţionaţi se pot desfăşura în soluţie apoasă sau într-un sistem solid-gaz, în care gazul sau solidul conţin vapori de apă sau apă. Funcţie de sistemul în care se desfăşoară procesul, s-au dezvoltat metodele umede şi metodele uscate.

5.2.2.2. Metode de obţinere a sulfitului şi bisulfitului de sodiu

Metoda umedă constă în tratarea soluţiei de carbonat de sodiu cu gaze sulfuroase. Ecuaţiile stoichiometrice care caracterizează procesul au forma:

$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3 \quad \text{(II.5.21)}$$

$$H_2SO_3 + Na_2CO_3 = Na_2SO_3 + CO_2 + H_2O \quad \text{(II.5.22)}$$

$$Na_2SO_3 + H_2SO_3 = 2NaHSO_3 \quad \text{(II.5.23)}$$

$$2NaHSO_3 + Na_2CO_3 = 2Na_2SO_3 + H_2O + CO_2 \quad \text{(II.5.24)}$$

Cercetări experimentale privind cinetica procesului au arătat că viteza procesului de formare a sulfitului este diferită de viteza procesului de formare a bisulfitului. Datorită acestui fapt, cît şi faptului că prezenţa bicarbonatului de sodiu care poate să apară provoacă greutăţi în deservirea aparaturii de absorbţie, schema tehnologică trebuie să se conceapă aşa fel încît să se evite formarea bicarbonatului de sodiu în aparatele de absorbţie.

În acest scop, iniţial se prepară o soluţie de bisulfit de sodiu care constituie zestrea instalaţiei. În această soluţie, în afara aparatului de absorbţie,

Scanned with OKEN Scanner

se aduce carbonat de sodiu solid şi are loc reacţia de formare a sulfitului de sodiu. Cantitatea de carbonat trebuie astfel calculată încît soluţia obţinută să conţină o cantitate mare de sulfit şi o cantitate mică de bisulfit. Această soluţie de sulfit-bisulfit este trecută la absorbţia bioxidului de sulf. Prin absorbţie are loc formarea soluţiilor de bisulfit. Soluţiile de bisulfit pot fi livrate ca atare sau sînt scoase din aparatul de absorbţie şi tratate separat cu carbonat de sodiu în vederea obţinerii soluţiilor de sulfit. Lucrîndu-se în acest mod se asigură o productivitate mai mare şi o exploatare raţională a instalaţiei de absorbţie.

Soluţiile obţinute sînt supuse cristalizării. Efectuînd procesul de cristalizare prin răcirea soluţiilor cu o concentraţie mai mică de 28,1% Na_2SO_3 din sistem se separă cristali ai hidratului $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$. Na_2SO_3 anhidru se poate obţine prin salefierea soluţiei saturată în Na_2SO_3 cu $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$, la o temperatură mai mare decît temperatura punctului de transformare. După cum se vede compoziţia iniţială şi finală a soluţiilor depinde şi de metoda de separare a sulfitului.

Schema tehnologică modernă pentru obţinerea sulfitului de sodiu anhidru şi a soluţiilor de bisulfit este indicată în figura II.5.11. Gazele sulfuroase purificate sînt introduse în turnul de absorbţie (*1*) prin care circulă în contracurent soluţia de sulfit-bisulfit. Excesul de soluţie din rezervorul de circulaţie (*3*) este trecut prin intermediul rezervorului (*5*) în neutralizatorul

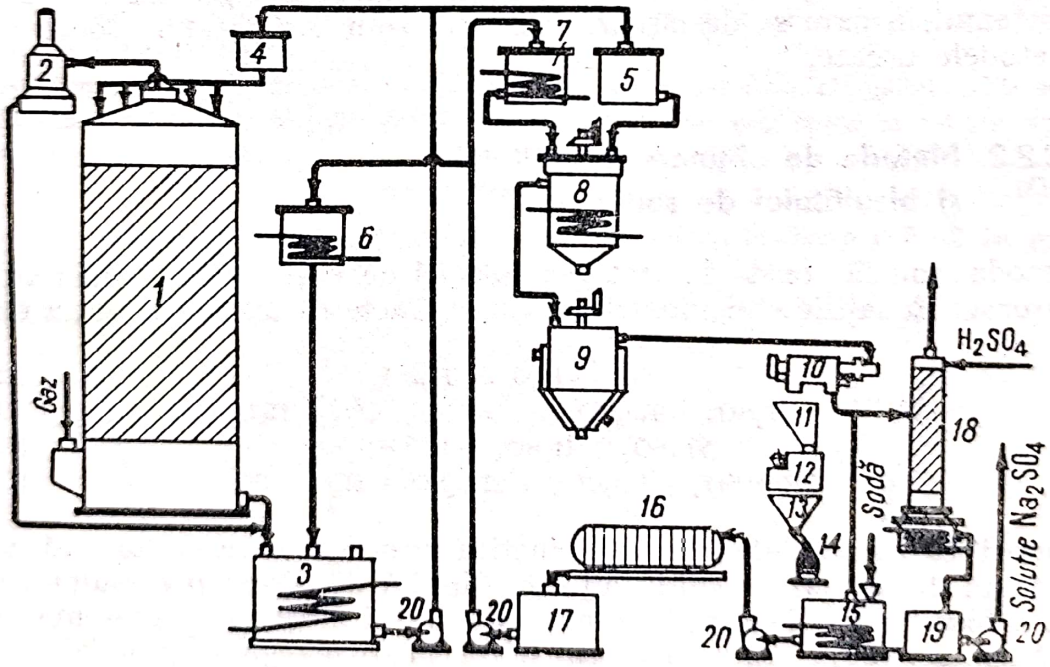


Fig. II.5.11 — Schema instalaţiei continui pentru obţinerea sulfitului de sodiu anhidru.
1 — turn de sulfit; *2* — separator de stropi; *3* — rezervor de circulaţie pentru soluţia sulfit-bisulfit; *4* — distribuitor pentru soluţia sulfit-bisulfit; *5* — rezervor pentru soluţia iniţială sulfit-bisulfit; *6* — dispozitiv de alimentare pentru soluţia sulfit-bisulfit; *7* — rezervor pentru soluţia iniţială sulfit-sodă; *8* — neutralizator; *9* — uscător; *10* — centrifugă; *11,13* — buncăre; *12* — cîntar automat; *14* — ambalaj; *15* — aparat pentru solvirea sodei; *16* — filtru presă; *17* — colector de soluţie filtrată sulfit-sodă; *18* — coloana de descompunere; *19* — colector pentru soluţia de sulfat de sodiu; *20* — pompe.

(*8*). Aici se aduce soluţia de carbonat-sulfit. Vasul de neutralizare este prevăzut cu agitator şi cu serpentină de încălzire pentru a menţine temperatura soluţiei la 310 °K. Soluţia de carbonat-sulfit se obţine prin dizolvarea carbonatului de sodiu în soluţia mamă care rezultă la centrifugă într-un rezervor prevăzut cu agitator şi serpentină de încălzire (*15*). De aici, soluţia de carbonat-sulfit este trecută la un filtru presă şi apoi este distribuită în rezervoarele (*6*) şi (*7*). Soluţia de sulfit din vasul de neutralizare este trecută în vasul de deshidratare. Acesta este un rezervor cu agitator prevăzut cu manta de încălzire pentru a menţine temperatura de 360—365 °K. Are loc cristalizarea sulfitului anhidru care este apoi trecut, cu această temperatură, la centrifugă (*10*). Cristalele se spală pe centrifugă cu alcool pînă la umiditatea de 5%. Soluţia mamă este adusă pentru dizolvarea carbonatului de sodiu.

Pentru a evita acumularea sulfatului de sodiu, rezultat prin reacţii secundare, periodic o parte din soluţie se elimină din sistem înlocuindu-se cu apă.

Linia tehnologică pentru obţinerea sulfitului de sodiu cuprinde deci două procese chimice şi anume: procesul de dizolvare-reacţie în sistemul lichid-gaz, corespunzător condiţiilor de formare a soluţiilor de bisulfit în turnul de absorbţie (*7*) şi procesul de amestecare moleculară-reacţie, corespunzător condiţiilor de formare a sulfitului în vasul cu amestecare (*8*).

Procesul chimic specific formării soluţiilor de bisulfit poate fi descris prin următoarea ecuaţie caracteristică:

$$[Na_2SO_3 + NaHSO_3 + H_2O]_l + [SO_2 + A_1'']_g =$$

$$= [NaHSO_3 + H_2O]_l + [A_1'']_g$$

Procesul chimic specific formării soluţiilor de sulfit poate fi descris prin ecuaţia caracteristică:

$$[NaHSO_3 + H_2O]_l + [Na_2SO_3 + Na_2CO_3 + H_2O]_l =$$

$$= [Na_2SO_3 + H_2O]_l + [CO_2]_g$$

Analiza proceselor menţionate în vederea stabilirii parametrilor specifici, a optimizării şi reglării se efectuează cu metodele caracteristice proceselor chimice tip corespunzătoare.

Soluţia de bisulfit se obţine prin preluarea unei cantităţi de soluţie din rezervorul de circulaţie. În ultima vreme s-au făcut încercări de înlocuire a turnului de absorbţie prin aparate de absorbţie cu spumă. Acestea pot fi utilizate atît în liniile de sulfit-bisulfit, cît şi în liniile de pirosulfit.

O altă metodă umedă pentru obţinerea sulfitului de sodiu este metoda de dublu schimb, realizată prin reacţiile:

$$Ca(HSO_3)_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O = 2NaHSO_3 + CaSO_4 \cdot 2H_2O \qquad (II.5.25)$$

$$(NH_4)_2SO_3 + 2NaCl = Na_2SO_3 + 2NH_4Cl \qquad (II.5.26)$$

Reacţia II.5.25. nu prezintă importanţă decît în situaţia în care bisulfitul de calciu se obţine prin recuperarea gazelor sulfuroase reziduale, reacţia

II.5.26 poate fi folosită mai ales atunci cînd există la dispoziţie soluţii amoniacale obţinute la distilarea cărbunilor.

Analiza diagramelor de echilibru în sistemul de dublu schimb din reacţia II.5.26 arată că la temperatura de 330—360 °K cea mai mare parte din diagramă este ocupată de cîmpul de cristalizare al Na_2SO_3, în timp ce la temperatura de 290 °K, NH_4Cl oferă cel mai mare randament de separare.

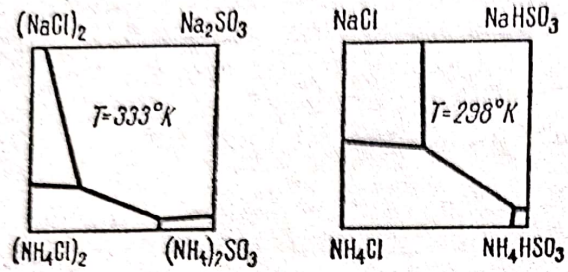


Fig. II.5.12 — Diagramele de dublu schimb specifice procesului de obţinere a Na_2SO_3.

De aceea la introducerea clorurii de sodiu în cristale mici în soluţia fierbinte de sulfit de amoniu se separă sulfitul de sodiu anhidru. Pentru a reface ciclul este necesar să se creeze condiţii pentru separarea NH_4^+. Aceasta se realizează prin saturarea soluţiei cu SO_2 pentru a transforma sulfitul rămas în bisulfit. Răcind la această temperatură, din soluţie se separă clorura de amoniu, după cum rezultă din diagramele prezentate în figura II.5.12.

Metoda este avantajoasă deoarece nu implică consum de carbonat de sodiu sau prepararea anterioară a pirosulfitului şi duce la obţinerea a doi componenţi valoroşi: Na_2SO_3 anhidru şi NH_4Cl.

Schema tehnologică realizată pe baza acestei metode este redată în figura II.5.13.

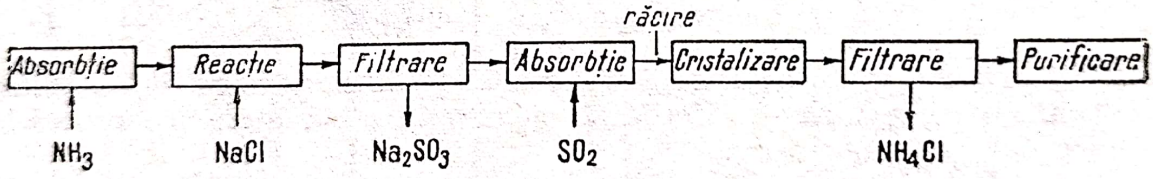


Fig. II.5.13 — Schema tehnologică a procesului ciclic de fabricare a sulfitului de sodiu.

Metoda pe cale uscată pentru fabricarea sulfitului de sodiu constă în tratarea pirosulfitului de sodiu cu carbonat de sodiu în raport stoichiometric, conform reacţiei:

$$Na_2S_2O_5 + Na_2CO_3 = 2Na_2SO_3 + CO_2$$

Schema tehnologică este foarte simplă, carbonatul şi pirosulfitul din buncăre sînt trecute în cantităţi dozate în vasul de reacţie. Acesta este un reactor discontinuu cu amestecare, căptuşit cu plumb. Sfîrşitul reacţiei se controlează prin bioxidul de sulf sulfitic.

Scanned with OKEN Scanner

În prezent o mare parte din sulfitul de sodiu necesar industriei este obținută ca produs secundar în topiturile alcaline ale acizilor sulfonici aromatici, de exemplu la obținerea fenolului sau a naftolului.

$$C_6H_5 \cdot SO_3Na + 2NaOH = C_6H_5 \cdot ONa + Na_2SO_3 + H_2O$$

Sulfitul brut care rezultă din aceste procese necesită în general o purificare de către substanțele organice care îl însoțesc. Această purificare se realizează la recristalizare prin răcire. Cristalele separate de $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$ sînt apoi uscate și ambalate.

5.2.2.3. Metode de obținere a pirosulfitului de sodiu

Industrial, pirosulfitul de sodiu se obține prin cristalizare din soluțiile de sulfit sau prin acțiunea directă a bioxidului de sulf asupra carbonatului de sodiu umed, conform ecuațiilor:

$$Na_2SO_3 + SO_2 = Na_2S_2O_5$$
$$Na_2CO_3 + 2SO_2 = Na_2S_2O_5 + CO_2$$

Metodele umede de fabricare a pirosulfitului au la bază procesul de cristalizare a acestuia din soluțiile de bisulfit. Soluțiile de bisulfit supuse cristalizării se obțin prin evaporarea soluțiilor de bisulfit diluate obținute în instalațiile obișnuite de sulfit-bisulfit sau prin răcirea directă a soluțiilor obținute în instalații corespunzătoare. Metoda de obținere a soluțiilor de bisulfit prin evaporare nu este curent utilizată, deoarece la concentrarea soluției de bisulfit odată cu vaporii de apă se pierde și 20—25 % din conținutul de bioxid de sulf al soluției.

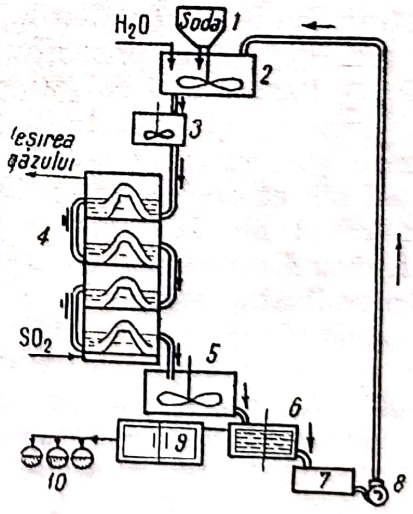


Fig. II.5.14 — Schema tehnologică pentru obținerea pirosulfitului de sodiu prin metoda umedă.

1 — buncăr; *2* — vas de dizolvare; *3* — rezervor tampon de presiune; *4* — coloana de absorbție; *5* — rezervor colector; *6* — centrifugă; *7* — rezervor pentru soluția mamă; *8* — pompă centrifugă; *9* — cameră de uscare; *10* — vase de ambalare.

În figura II.5.14 este indicată schema tehnologică de obținere a pirosulfitului de sodiu prin metoda umedă, frecvent utilizată în prezent în industrie. Conform schemei, soda calcinată și soluția mamă care rezultă la se-

pararea cristalelor de pirosulfit se introduc în vasul de dizolvare (*2*) prevăzut cu agitator şi serpentină de încălzire. Din vasul de dizolvare soluţia este trecută în rezervorul tampon (*3*) apoi în coloana de absorbţie cu talere (*4*), în care se introduc în contracurent gazele sulfuroase. Temperatura de regim în coloană este cuprinsă între 298—310 °K, raportul masic între cantitatea de carbonat de sodiu şi soluţia mamă fiind de 1 : 4. Suspensia de pirosulfit

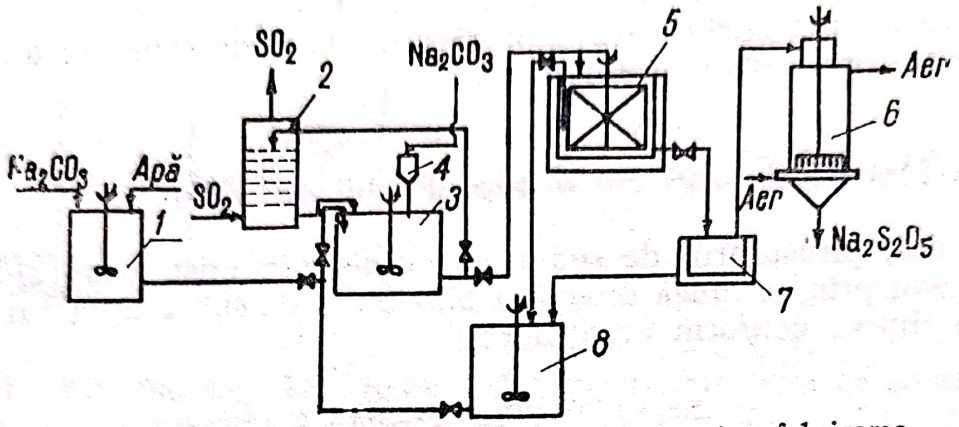


Fig. II.5.15 — Schema tehnologică modernă pentru fabricarea pirosulfitului de sodiu.

1 — dizolvator Na_2CO_3; *2* — coloană cu strat spumant; *3* — rezervor de circulaţie a coloanei; *4* — dozator de Na_2CO_3 solid; *5* — cristalizator; *6* — uscător cu strat fluidizat; *7* — centrifugă; *8* — rezervor soluţie mamă de $NaHSO_3$.

din coloana de absorbţie este trecută într-un rezervor colector (*5*), apoi la centrifugă (*6*). Cristalele de pirosulfit sînt trecute la uscare şi ambalare, soluţia care rezultă la centrifugă se reîntoarce în circuit pentru dizolvarea sodei.

În ultima vreme s-a propus o schemă tehnologică care utilizează aparate de mare productivitate ca absorbitorul cu strat în spumă şi uscătorul în strat fluidizat. În figura II.5.15 este indicată această schemă.

În instalaţia prezentată s-a obţinut pirosulfit cu 63—66,7 % SO_2 şi 0,01—0,02 % Fe. Prepararea pe cale uscată a pirosulfitului de sodiu are la bază reacţia directă dintre carbonatul de sodiu şi bioxidul de sulf. Deoarece carbonatul de sodiu anhidru nu reacţionează cu bioxidul de sulf, trebuie să se introducă în masa de reacţie o cantitate de apă de aproximativ 1 mol.H_2O pentru 2 mol Na_2CO_3. Umezirea masei de reacţie poate fi făcută direct prin adaosul apei sau prin amestecul sodei calcinate cu sodă cristalizată, aşa încît să se obţină raportul menţionat. În cazul cînd în fabricaţie se folosesc gaze reziduale cu 0,4—0,5 % SO_2, umiditatea relativă a gazelor trebuie să fie de cel puţin 20 %, fiindcă gazele sulfuroase străbătînd masa de sodă se umezesc şi scot din sistem o cantitate de apă. Temperatura la care se desfăşoară procesul nu trebuie să depăşească 350—360 °K, temperatură la care pirosulfitul de sodiu începe să se descompună.

Cînd gazele sulfuroase conţin cantităţi mari de oxigen şi deci există posibilitatea degradării pirosulfitului prin oxidare, în masa de carbonat se adaugă un inhibitor. În această calitate se foloseşte dimetil-p-fenilen-diamina, în proporţie de 0,05 %.

Scanned with OKEN Scanner

Reactoarele în care se desfăşoară procesul pot fi reactoare polietajate, amestecătoare cu şnec, sau vase simple cu fund perforat. Reactorul cel mai des întîlnit este reprezentat printr-o baterie de tăvi de fier, căptuşite cu plumb, prevăzute cu fund perforat şi închise ermetic. Prin masa de carbonat de sodiu umezit aşezată pe fundul perforat circulă gazele cu 6—7% SO_2. Reactorul are o productivitate scăzută, calitatea realizată pentru produsul finit, fiind inferioară solicitărilor.

În ultima vreme în literatură sînt redate rezultatele unor cercetări de obţinere a pirosulfitului de sodiu prin metoda uscată în strat fluidizat. Deşi rezultatele de laborator atestă eficacitatea procesului de utilizare a reactoarelor cu strat fluidizat, acestea nu s-au extins încă în industrie.

5.2.3. Tehnologia tiosulfatului de sodiu.

Tiosulfatul de sodiu anhidru se prezintă sub formă de cristale de culoare albă, solubile în apă. În figura II.5.16, este indicată diagrama echilibrului stabil în sistemul $Na_2S_2O_3—H_2O$.

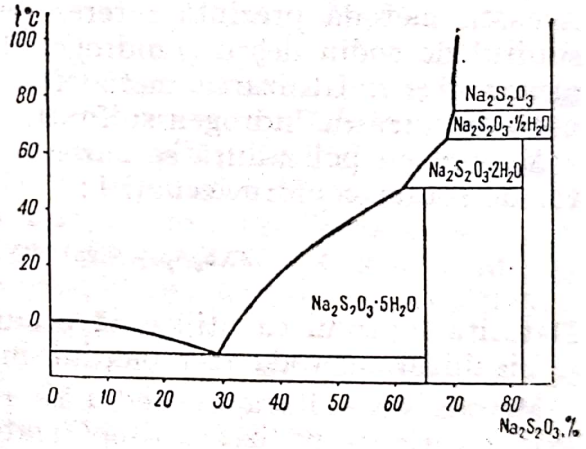


Fig. II.5.16 — Diagrama de echilibru în sistemul $Na_2S_2O_3—H_2O$

Din diagramă se remarcă existenţa a trei hidraţi stabili; soluţiile de tiosulfat prezentînd proprietatea de suprasaturaţie, în sistem pot apare şi o serie de hidraţi metastabili.

Tiosulfatul de sodiu este folosit în instalaţiile de albire a fibrelor şi ţesăturilor şi la fabricarea hîrtiei; în tăbăcărie pentru reducerea bicromatului şi ca sare de fixare în fotografie, în medicină.

În industrie există o serie de metode pentru obţinerea tiosulfatului de sodiu, acestea sînt metode în care tiosulfatul se obţine ca produs principal şi metode în care tiosulfatul rezultă ca produs auxiliar la fabricarea altor compuşi. Din cea de a doua categorie de metode fac parte, de exemplu, obţinerea tiosulfatului în procesul de purificare a gazelor industriale care conţin H_2S sau obţinerea din soluţiile reziduale de la fabricarea coloranţilor pe bază de sulf. Metodele care urmăresc obţinerea tiosulfatului ca

produs principal diferă după tipul materiei prime cu sulf utilizate. Astfel, se deosebesc metodele cu: sulfat, sulfură, polisulfură, hidrogen sulfurat şi sulfit. În continuare se tratează numai metoda cu sulfură şi sulfit.

Metoda cu sulfat de sodiu permite obţinerea tiosulfatului fără consumul altor produse sodice. Este avantajoasă mai ales atunci cînd există la dispoziţie surse de sulfat de sodiu natural. Reacţia globală este reprezentată prin ecuaţia:

$$Na_2SO_4 + CaO + S + SO_2 = Na_2S_2O_3 + CaSO_4$$

$$CaSO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

În vederea realizării industriale în soluţia de sulfat de sodiu se introduce var sulf şi bioxid de sulf, masa de reacţie menţinîndu-se la temperatura de 340—350°K. În suspensia formată se separă sulfatul de calciu, soluţia limpede fiind apoi trecută la evaporare şi cristalizare. După cum s-a menţionat metoda este eficientă atunci cînd se utilizează sulfatul de sodiu natural.

Metoda cu hidrogen sulfurat are la bază următoarele reacţii chimice:

$$2Na_2SO_3 + 2NaHSO_3 + 2H_2S = 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$

Această metodă prezintă interes pentru industrie deoarece poate utiliza sulfitul de sodiu deşeu şi hidrogenul sulfurat de orice concentraţie, de asemenea deşeu. Utilizarea metodei şi amplasarea unităţii este deci determinată de sursa de hidrogen sulfurat.

Metoda cu polisulfură se bazează pe reacţia dintre polisulfură şi bisulfitul de sodiu, conform ecuaţiei:

$$2Na_2S_2 + 6NaHSO_3 = 5Na_2S_2O_3 + 3H_2O$$

Datorită faptului că utilizează produse fabricate în acest scop, polisulfura şi bisulfitul, metoda şi-a pierdut în prezent importanţa industrială.

Metoda cu sulfură de sodiu se realizează industrial în două variante. Prima variantă utilizează drept materii prime sulfura de sodiu, carbonatul de sodiu, bioxidul de sulf şi are la bază reacţia:

$$2Na_2S + Na_2CO_3 + 4SO_2 = 3Na_2S_2O_3 + CO_2$$

A doua variantă utilizează drept materii prime sulfura de sodiu şi gazele sulfuroase (care conţin SO_2 şi O_2) şi are la bază reacţia:

$$Na_2S + SO_2 + 1/2O_2 = Na_2S_2O_3$$

Această metodă prezintă avantajul că nu utilizează carbonat de sodiu, utilizează soluţiile diluate de sulfură rezultate la spălarea nămolului rămas după filtrarea soluţiilor de Na_2S şi elimină posibilitatea înfundării umpluturii cu precipitat de Na_2SO_3 şi $NaHCO_3$ care rezultă din abundenţă ca produse secundare în metoda cu carbonat.

Scanned with OKEN Scanner

În figura II.5.17, este indicată schema tehnologică de fabricare a $Na_2S_2O_3$ prin metoda cu sulfură și carbonat de sodiu.

Prin această metodă în dizolvatorul (*1*) se obține soluția de carbonat și sulfură cu concentrația de 115—130 g Na_2S/l și 60—70 g Na_2CO_3/l.

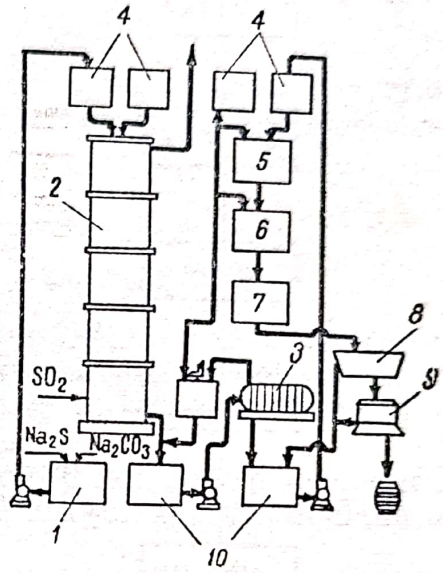


Fig. II.5.17 — Schema instalației de fabricare a $Na_2S_2O_3$ prin metoda cu Na_2S și Na_2CO_3.

1 — dizolvator; *2* — turn pentru absorbția SO_2; *3* — filtru presă; *4* — rezervoare de presiune; *5,6* — fierbătoare; *7* — răcitor; *8* — bazin de cristalizare; *9* — centrifugă; *10* — rezervoare de circulație.

După decantarea impurităților soluția este trecută în turnul (*2*) pentru absorbția bioxidului de sulf. Soluția finală care conține aproximativ 400 g $Na_2S_2O_3$/l este trecută la un filtru-presă (*3*) și de aici soluția clară este trimisă în rezervorul de presiune (*4*) al instalației de evaporare.

Evaporarea soluției se realizează la temperatura de fierbere, în două trepte (*5, 6*). În prima treaptă temperatura este de 370—374 °K și se obține o soluție de 700 g $Na_2S_2O_3$/l, în a doua treaptă temperatura este de 375—380 °K și se obțin soluții cu 1 150 g $Na_2S_2O_3$/l.

În vederea obținerii cristalelor mari de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ soluția concentrată este răcită, de asemenea, în două etape. În prima etapă (*7*) are loc răcirea soluției pînă la temperatura de 330 °K astfel încît să nu apară cristale. Cu această temperatură soluția este trecută apoi în bazinele de cristalizare (*8*). Suspensia obținută este trecută la centrifugă (*9*), soluția mamă este reîntoarsă în circuit.

În metoda cu sulfură de sodiu schema instalației este aceeași ca și în metoda prezentată anterior. De altfel, în aceeași instalație se poate obține tiosulfat prin ambele metode.

Metoda cu sulfit pentru obținerea tiosulfatului de sodiu are la bază reacția dintre sulfit și sulf exprimată prin ecuația:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3$$

Metoda are o deosebită importanță actuală, deoarece permite utilizarea cantităților mari de sulfit de sodiu deșeu din industria organică. În afară de aceasta în cadrul unui combinat care produce acid sulfuric permite

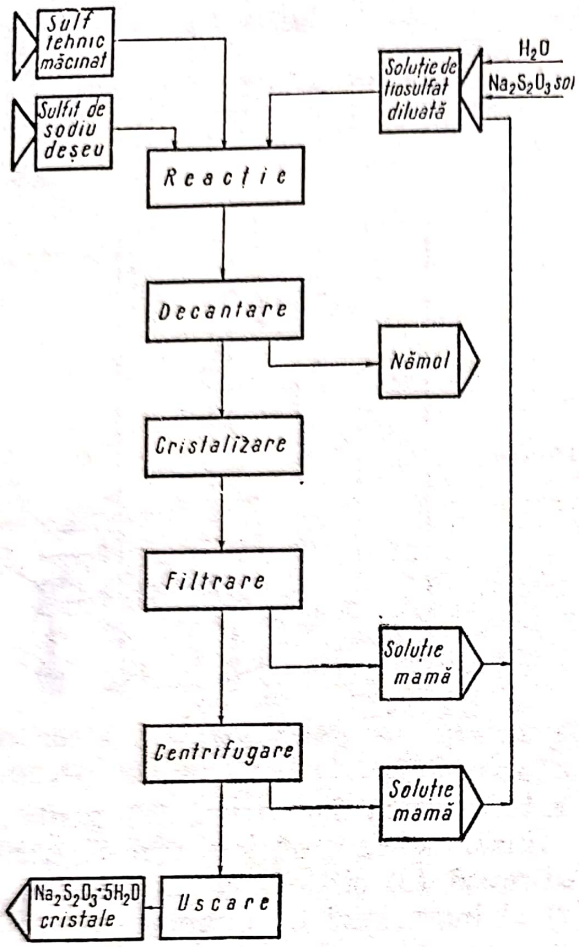


Fig. II.5.18 — Schița tehnologică pentru obținerea tiosulfatului prin metoda cu sulfit.

recuperarea soluțiilor diluate de tiosulfat care rezultă la secția de obținere a seleniului.

Schița tehnologică pentru obținerea tiosulfatului prin această metodă este indicată în figura II.5.18.

După această metodă, pentru a obține soluții de tiosulfat concentrate care să poată fi trecute direct la cristalizare, se utilizează inițial o suspensie de sulfit de sodiu în soluții diluate de tiosulfat rezultată la filtrare, la centrifugare sau la secția de seleniu tehnic. Suspensia de sulfit și sulful măcinat cu granulația de 0,1—0,15 mm sînt aduse în reactor. Acesta este un vas de amestecare prevăzut cu serpentină de încălzire pentru a menține masa de reacție la temperatura de 376—380 °K. Din reactor rezultă soluția cu concentrația de aproximativ 50% $Na_2S_2O_3$. Deoarece soluția obținută conține impurități în suspensie este trecută la un decantor. Soluția clară este trecută la cristalizarea prin răcire. În acest scop se folosește un cristalizator cu acțiune rapidă. Suspensia care rezultă la cristalizare este trecută la filtrare pe un filtru plan. Cristalele de $Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ sînt trecute la centrifugă și apoi la uscare. Soluția mamă de la filtru și centrifugă este readusă în circuit pentru prepararea suspensiei de sulfit. Metoda permite obținerea tiosulfatului de calitate superioară.

5.2.4. Tehnologia hidrosulfitului de sodiu

Hidrosulfitul sau ditionitul de sodiu se prezintă cristalizat sub formă de ace fine de culoare albă. În sistemul $Na_2S_2O_4$—H_2O se admite existența unui hidrat de tipul $Na_2S_2O_4 \cdot 2\ H_2O$ care se descompune la temperatura de 325 °K.

Hidrosulfitul ca agent puternic reducător prezintă o deosebită importanță industrială. Hidrosulfitul de sodiu se folosește pentru decolorare în industria textilă, vopsitorie, industria alimentară. De asemenea se folosesc pentru curățire și albire preparate pe bază de hidrosulfit, dintre care cel

mai important este rongalitul. Cea mai răspîndită metodă de fabricare a hidrosulfitului de sodiu se bazează pe reducerea acidului sulfuros cu praf de zinc şi tratarea hidrosulfitului de zinc rezultat cu carbonat de sodiu, conform reacţiilor:

$$2SO_2 + Zn = ZnS_2O_4$$

$$ZnS_2O_4 + Na_2CO_3 = Na_2S_2O_4 + ZnCO_3$$

Sub influenţa temperaturii şi a impurităţilor au loc reacţii secundare care micşorează randamentul în hidrosulfit de zinc. Aceste reacţii sînt reprezentate prin ecuaţiile:

$$2ZnS_2O_4 = ZnS_2O_3 + ZnS_2O_5$$

$$2ZnS_2O_4 + H_2SO_3 = 2ZnSO_3 + 2SO_2 + S + H_2O$$

$$2ZnS_2O_4 + 2H_2O + 2O_2 = Zn(HSO_3)_2 + Zn(HSO_4)_2$$

Din aceste reacţii se vede că la fabricarea hidrosulfitului nu se pot folosi gaze diluate cu aer, ci numai SO_2 100%. În întreaga linie tehnologică temperaturile de lucru trebuie să fie mai mici decît temperatura de descompunere a hidrosulfitului.

În vederea realizării industriale a metodei a fost necesar să se învingă greutăţi mari datorită coroziunii exercitate de soluţii şi instabilităţii chimice a acestora.

Schema tehnologică realizată în prezent în industrie este redată în figura II.5.19. Suspensia de zinc în apă în proporţie de 25% zinc este adusă în vasul de reacţie (*1*), prevăzut cu agitator şi serpentină de răcire.

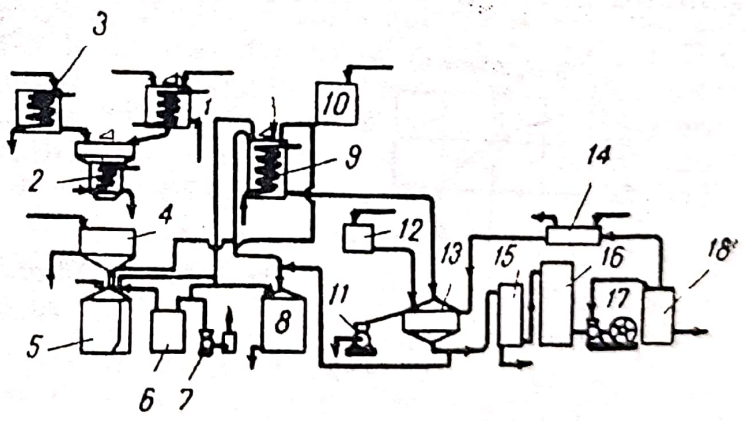


Fig. II.5.19 — Schema instalaţiei de fabricare a hidrosulfitului de sodiu.

1 — reactor de obţinere ZnS_2O_4; *2* — reactor de obţinere a $Na_2S_2O_4$; *3* — rezervorul de soluţie de Na_2CO_3; *4* — filtru plan; *5,6,8* — rezervoare; *7,17* — pompe de vid; *9* — reactor de salifiere; *10* — rezervor de soluţie de NaOH; *11* — moară; *12* — rezervor pentru alcool; *13* — uscător nustche; *14* — preîncălzitor deaer; *15* — răcitor; *16* — recuperator de alcool; *18* — separator de ulei.

În vas se aduce bioxid de sulf 100%. Soluţia de hidrosulfit de zinc se aduce în reactorul (*2*) unde are loc reacţia de dublu schimb; aici se aduce soluţia de 22,5% Na_2CO_3 din rezervorul (*3*). Vasul de reacţie este de asemenea prevăzut cu agitator şi serpentină de răcire. Suspensia de carbonat de zinc este trecută la un filtru de vid.

Soluţiei limpezi i se adaugă soluţie de hidroxid de sodiu pentru stabilizare. Soluţia stabilizată se introduce în aparatul (*9*) unde are loc cristalizarea prin salefiere. În acest scop în soluţie se adaugă clorură de sodiu în porţiuni mici pînă ce soluţia conţine numai 18—20 g $Na_2S_2O_4$/l. După

cristalizare suspensia este trecută la decantare, iar cristalele sînt trecute la deshidratare. Pentru aceasta prin serpentină se introduce abur şi se încălzeşte masa de reacţie pînă la 328—333°K. Cristalele deshidratate sînt filtrate, spălate cu alcool şi uscate.

Procedeul este costisitor din cauza cantităţilor mari de praf de zinc utilizate. Un avantaj important a fost realizat prin transformarea carbonatului de zinc în oxid de zinc, solicitat de către industria cauciucului.

O altă metodă utilizează drept agent de reducere amalgamul de sodiu. După acest procedeu sodiul dizolvat în mercur reacţionează cu o soluţie sulfit-bisulfit de sodiu, rezultînd direct hidrosulfitul de sodiu, conform reacţiei:

$$2SO_2 + 2Na = Na_2S_2O_4$$

Şi în acest caz soluţia de sulfit-bisulfit este trecută în reactorul de descompunere al unei instalaţii de electroliză a clorurii de sodiu prin metoda cu catod de mercur. Deşi există o serie de dificultăţi tehnice procedeul se remarcă prin simplitatea sa şi prin calitatea deosebită a hidrosulfitului obţinut.

5.2.5. Tehnologia sulfatului de sodiu.

Sulfatul de sodiu anhidru se prezintă sub formă de cristale incolore cu densitatea de 2 680 kg/m³, solubili în apă. În figura II.5.20 se indică solubilitatea în apă a sulfatului de sodiu.

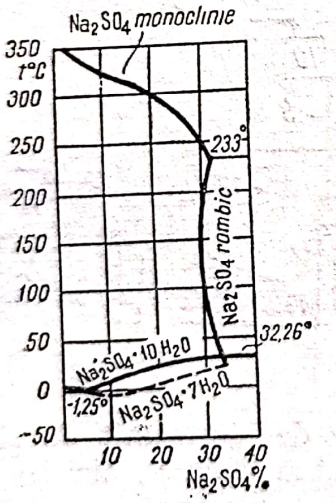


Fig. II.5.20 — Diagrama de echilibru în sistemul $Na_2SO_4—H_2O$.

Sulfatul de sodiu se întrebuinţează în industria sticlei, a celulozei şi a fibrelor artificiale, în industria pielăriei, în industria textilă şi a săpunurilor, în medicină.

Sulfatul de sodiu se găseşte în natură sub formă de tenardit (Na_2SO_4 anhidru), mirabilit ($Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$), cît şi în soluţiile care rezultă la dizolvarea kiseritului. În afară de aceste rezerve naturale sulfatul de sodiu rezultă ca deşeu în numeroase industrii ca: fabricarea bicromatului de sodiu, prăjirea clorurantă a cenuşei de pirită, fabricarea viscozei.

Procedeul clasic de fabricare a sulfatului de sodiu constă în tratarea clorurii de sodiu cu acid sulfuric sau cu bioxid de sulf şi vapori de apă. Nerentabilitatea acestui procedeu a determinat însă scăderea importanţei şi în final dispariţia acestuia. În prezent existenţa cantităţilor mari de sulfat deşeu, a cantităţilor mari de sulfit deşeu care au permis înlocuirea sulfatului în unele industrii, a cantităţilor mari de fosfoghips rezultată în industria acidului fosforic au impus modificări în tehnologia sulfatului de sodiu. Pe de altă parte cererile mari de sulfat de sodiu, de calitate superioară, în industria de mătase artificială şi celofibră au determinat dezvoltarea unor procedee perfecţionate pentru obţinerea sulfatului de sodiu în industria potasiului.

Separarea sulfatului de sodiu din soluţiile naturale constă în principiu, din operaţii de cristalizare şi evaporare succesive. Astfel, pentru obţinerea decahidratului soluţia concentrată de sulfat de magneziu şi clorură de sodiu se răceşte la temperatura de 273°K, cu ajutorul unei instalaţii de răcire cu amoniac. Are loc conversia clorurii de sodiu în sulfat de sodiu şi cristalizarea acestuia. Suspensia este filtrată şi prelucrată în continuare la tenardit. Utilizarea metodei este evident determinată de existenţa zăcămintelor naturale de karnalit.

Printr-o altă metodă se obţine Na_2SO_4, la prăjirea clorurantă a cenuşii de pirită. În urma prăjirii clorurante a cenuşii de pirită se obţine prin dizolvare, o soluţie din care cuprul se precipită prin cementare cu fier. Soluţia care rezultă după separarea cementului de cupru conţine 40—50 g Zn/l, 48—6 gS/l şi aproximativ 100 g Cl_2/l. Această soluţie se prelucrează în vederea obţinerii sulfatului de sodiu, în prima etapă obţinîndu-se $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ şi în a doua etapă Na_2SO_4. Pentru aceasta soluţia se evaporă sub vid, apoi se răceşte lent la 273°K. Din soluţie cristalizează $Na_2SO_4.10\ H_2O$ care este separat prin centrifugare. Deshidratarea hidratului se efectuează prin încălzire la temperatura de 330°K, în cazane căptuşite cu material antiacid şi prevăzute cu serpentine de cupru. Topitura caldă este introdusă în centrifuge din bronz de aluminiu pentru separarea sulfatului de sodiu anhidru. Sulfatul de sodiu anhidru cu 4—6% umiditate este uscat într-un uscător cu aer cald. Soluţia mamă este supusă unei noi răciri sub vid pentru separarea în continuare a Na_2SO_4. De această dată se separă sulfat de sodiu cu peste 99,9% Na_2SO_4. La un conţinut mediu de sulf de 3% în cenuşa de pirită, se obţine din fiecare tonă de cenuşă 70 kg Na_2SO_4, corespunzător unui randament de extracţie a sulfului de aproximativ 50%.

După aceeaşi metodă de principiu se prelucrează şi soluţiile de sulfat deşeuri. În industria celulozei s-a pus la punct un procedeu cu care s-au produs mari cantităţi de sulfat de sodiu prin sinterizarea unui amestec de 10 părţi carbonat de sodiu şi 3 părţi sulf, conform reacţiei:

$$Na_2CO_3 + S + 3/2O_2 = Na_2SO_4 + CO_2$$

Cu acest procedeu s-a atins în anul 1940 o producţie de 400 t/24 ore.

Pentru fabricarea sulfatului de sodiu se poate de asemenea folosi ca materie primă şi fosfoghipsul. În scopul obţinerii sulfatului se efectuează reacţia

Scanned with OKEN Scanner

de dublu schimb dintre sulfatul de calciu şi carbonatul de sodiu, redată prin ecuaţia :

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CaCO_3$$

Instalaţia industrială, obişnuită în industria sărurilor, permite obţinerea directă a sulfatului de sodiu anhidru prin atomizare.

5.2.6. Tehnologia sulfatului de cupru

5.2.6.1. Probleme generale

Sulfatul de cupru anhidru se prezintă sub formă de cristale de culoare albă, cu densitatea de 3 600 kg/m³. $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ se prezintă sub formă de cristale de culoare albastră, cu densitatea de 2 270 kg/m³. În literatură există date privind proprietăţile fizico-chimice ale sării anhidre şi ale pentahidratului. În figura II.5.21 este redată diagrama de echilibru în sistemul $CuSO_4$—H_2O. Din diagramă se vede că hidratul stabil în condiţii obişnuite este $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$.

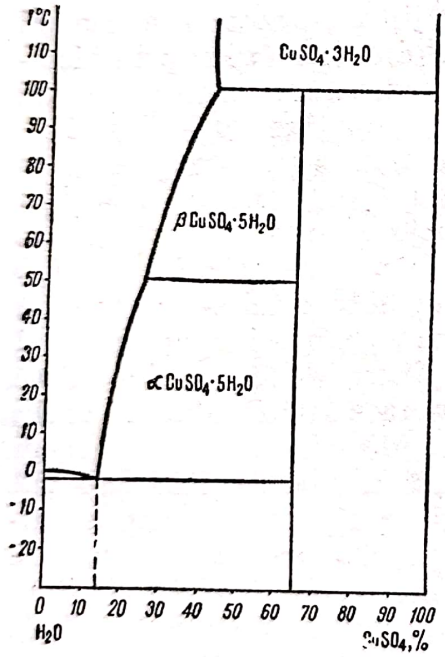


Fig. II.5.21 — Diagrama de echilibru în sistemul $CuSO_4$—H_2O.

Sulfatul de cupru se utilizează ca electrolit în galvanotehnică, ca fungicid în agricultură, pentru obţinerea unor pigmenţi minerali, pentru obţinerea altor compuşi ai cuprului, etc.

Materiile prime principale pentru obţinerea sulfatului de cupru sînt acidul sulfuric sau bioxidul de sulf şi cuprul metalic sau deşeurile de cupru. Drept deşeuri de cupru se folosesc resturile de la prelucrarea mecanică strujitură, pilitură, resturi de tablă, praf, subproduse ale metalurgiei cuprului ca mată albă, oxid de cupru, praf de la watter-jacket, zgură, soluţii reziduale de la fabricarea cuprului electrolitic, minereuri a căror prelucrare metalurgică nu este rentabilă, cenuşa de pirită care conţine cupru, cement de cupru.

Datorită diversităţii mari a materiei prime folosite, există în prezent o serie de metode de fabricare a sulfatului de cupru. Acestea se clasifică după tipul materiilor prime şi caracteristicile proceselor chimice principale, după cum urmează :

a) metoda turnurilor care utilizează ca materii prime deşeuri de cupru şi acid sulfuric ;

b) metoda care utilizează ca materii prime mată albă şi acid sulfuric ;

c) metoda obţinerii sulfatului de cupru din soluţiile de la rafinarea electrolitică a cuprului;

d) metoda care utilizează cement de cupru şi acid sulfuric;

e) metoda obţinerii sulfatului de cupru din oxid cupric şi bioxid de sulf. Acest procedeu utilizează drept surse de cupru minereuri de cupru oxidice sărace, prafuri şi mai ales cenuşa de pirită;

f) metoda obţinerii sulfatului de cupru prin electroliză utilizînd o anodă de cupru;

g) metoda obţinerii sulfatului de cupru prin electroliza soluţiilor de sulfat de sodiu cu anodă de cupru, cu obţinerea concomitentă a hidroxidului de sodiu şi a sulfatului de sodiu.

Dintre procedeele de fabricaţie existente în industrie, cea mai mare importanţă pentru ţara noastră o au în prezent metoda turnurilor, prelucrarea soluţiilor de electroliţi reziduali şi metoda care utilizează cenuşa de pirită cupriferă.

5.2.6.2. Fabricarea sulfatului de cupru prin metoda turnurilor

Cuprul fiind mai electropozitiv decît hidrogenul nu se dizolvă în soluţiile diluate de acid sulfuric, în absenţa unui oxidant. În acid sulfuric concentrat şi cald care are proprietăţi oxidante, cuprul se dizolvă conform reacţiilor:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Utilizarea acestei reacţii este însă neraţională, deoarece jumătate din cantitatea de acid sulfuric consumată se reduce la SO_2, oxidînd cuprul la oxid cupric. Pentru a evita acest neajuns, oxidarea cuprului la oxid se face cu ajutorul oxigenului din aer concomitent cu dizolvarea în acid sulfuric. Procesul chimic de obţinere a soluţiilor de sulfat de cupru poate fi reprezentat prin următoarea ecuaţie caracteristică:

$$[Cu + A_1'')_s + [H_2SO_4 + H_2O)_l + [O_2 + A_2'']_g \rightarrow$$
$$\rightarrow [A_1'']_s + [CuSO_4 + H_2O]_l + [O_2 + A_2'']_g$$

Ecuaţia caracteristică arată că procesul formării sulfatului de cupru este deosebit de complex, caracterizîndu-se prin prezenţa simultană a fazelor gazoasă, lichidă şi solidă. Din această cauză nu există încă păreri unitare asupra mecanismului de reacţie şi a mecanismului macrocinetic.

Pe baza proprietăţilor sistemului corespunzător obţinerii sulfatului de cupru, autorii manualului au considerat că procesul are loc după mecanismul de reacţie reprezentat prin ecuaţiile:

$$2Cu + 1/2\ O_2 = Cu_2O \qquad (II.5.27)$$

$$Cu_2O + H_2SO_4 = Cu_2SO_4 + H_2O \qquad (II.5.28)$$

$$Cu_2SO_4 + H_2SO_4 + 1/2O_2 = 2CuSO_4 + H_2O \qquad (II.5.29)$$

$$CuSO_4 + Cu = Cu_2SO_4 \qquad (II.5.30)$$

Scanned with OKEN Scanner

Mecanismul macrocinetic cel mai probabil se poate stabili luînd în considerație, în primul rînd, reacțiile în care se consumă oxigen. Acestea sînt reacțiile (II.5.27) și (II.5.29). Cel mai scurt drum străbătut de oxigen este asigurat prin reacția (II.5.29). Pe această bază se poate considera că procesul de formare a sulfatului de cupru poate fi satisfăcător redat prin următoarea structură prezentată în figura II.5.22.

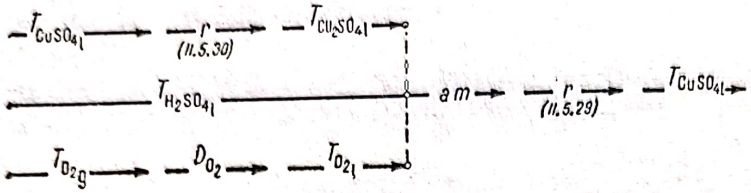


Fig. II.5.22 — Structura procesului de obținere a $CuSO_4$.

Desfășurarea după această structură este justificată și prin faptul că viteza procesului global crește odată cu creșterea concentrației soluției în $CuSO_4$ și chiar la concentrația de 500 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$/l viteza globală este mai mare decît în absența $CuSO_4$ din soluție.

Structura prezentată arată că procesul chimic de obținere a sulfatului de cupru reprezintă o variantă ceva mai complicată a procesului chimic tip dizolvare-reacție. În masa de reacție, datorită impurităților din faza solidă, au loc și o serie de reacții secundare, reprezentate prin ecuațiile:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$
$$2Fe + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2$$
$$Cd + H_2SO_4 = CdSO_4 + H_2$$

Prezența acestor impurități duce la un consum ridicat de acid sulfuric și în același timp, impurifică soluția obținută. Din această cauză, în cazul cînd materia primă conține mai mult de 10% impurități, trebuie să se realizeze o operație preliminară de purificare.

Deoarece reacțiile principale din sistem sînt reacții totale, problema echilibrului interesează numai sub aspectul echilibrului de cristalizare în sistemul $CuSO_4$—H_2SO_4—H_2O. În figura II.5.23, este redată diagrama de

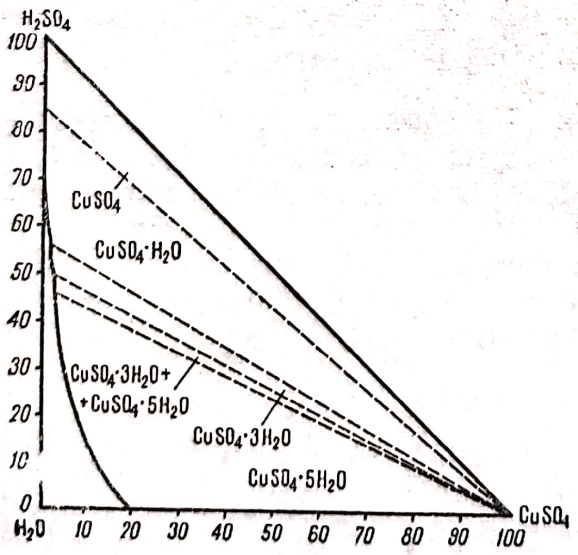


Fig. II.5.23 — Diagrama de echilibru în sistemul $CuSO_4$—H_2SO_4—H_2O pentru temperatura de 298°K.

echilibru în sistemul $CuSO_4—H_2SO_4—H_2O$ pentru temperatura de 298°K. Pe această bază se poate calcula compoziţia soluţiei care rezultă din reactor astfel încît faza solidă să fie reprezentată de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. În prezent există relativ puţine cercetări experimentale privind cinetica procesului de obţinere a sulfatului de cupru. Acestea nu urmăresc descrierea cantitativă a procesului, ci mai ales influenţa specifică a unui parametru asupra vitezei globale. Astfel, acestea relevă importanţa structurii şi dimensiunii granulelor de cupru, a temperaturii, a concentraţiei soluţiei în H_2SO_4 şi $CuSO_4$, cît şi a conţinutului în impurităţi din soluţie; cercetări la scară industrială au stabilit condiţiile hidrodinamice. În felul acesta s-au stabilit tipul reactorului şi parametrii optimi ai acestuia.

Reactorul în care se realizează procesul este constituit dintr-un turn care se umple cu granule de cupru, stropit pe la partea superioară cu soluţia care conţine H_2SO_4 şi $CuSO_4$. Încălzirea se efectuează direct prin introducerea aburului. Amestecul de aer şi abur circulă în contracurent cu soluţia.

Linia tehnologică modernă cuprinde etapele de: granulare, dizolvare, cristalizare şi uscare.

Operaţia de granulare a cuprului se efectuează în scopul măririi suprafeţei acestuia. Pentru aceasta cuprul topit este lăsat să curgă sub forma unei vine subţiri într-un rezervor cu apă rece; aici are loc răcirea rapidă care duce la solidificarea sub formă de picături. În timpul procesului de răcire se degajă bioxidul de sulf dizolvat în cupru aşa încît fiecare grăunte solidificat are forma unei bile goale în interior şi poroase. Prezenţa porilor face ca în procesul de dizolvare să se poată utiliza şi suprafaţa interioară a granulei. În procesul de topire se realizează şi rafinarea cuprului.

Schema tehnologică a metodei cu turnuri este redată în figura II.5.24. Granulele ridicate cu un elevator (*1*), se încarcă periodic în turn (*2*) aşa încît permanent între stratul de granule şi capacul turnului să rămînă un spaţiu gol de 0,2—0,25 m. Turnurile utilizate în prezent au $H = 6$ m şi $D = 2{,}5$ m. Volumul ocupat de granule este de 15 m³, cu o suprafaţă

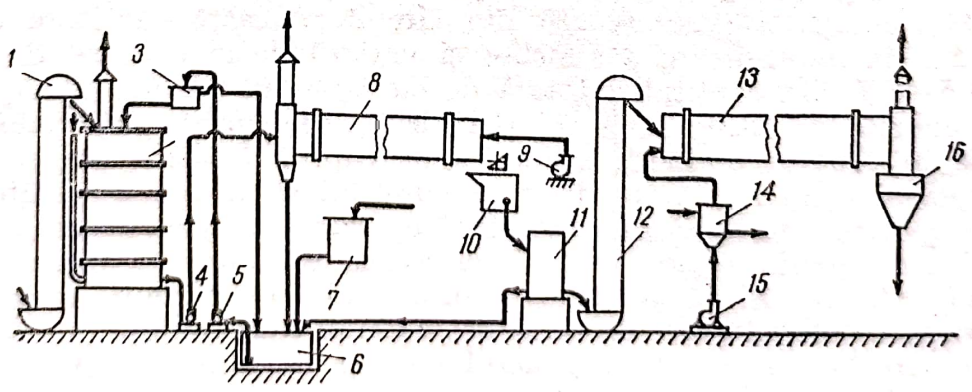


Fig. II.5.24 — Schema obţinerii $CuSO_4$ prin metoda turnurilor.

1,12 — elevatoare cu cupe; *2* — turn de reacţie; *3* — rezervor de presiune; *4,5* — pompe centrifuge; *6* — colector de soluţii mame; *7* — rezervor de consum; *8* — cristalizor rotativ; *9,15* — ventilatoare; *10* — colector de suspensie; *11* — centrifugă; *13* — uscător; *14* — preîncălzitor de aer; *16* — buncăr de depozitare.

Scanned with OKEN Scanner

totală a granulelor de aproximativ 5 000 m² şi o masă totală de 20—30 t. Pe la partea superioară a turnului se stropeşte continuu amestecul de soluţie de acid sulfuric şi soluţie mamă care conţine 11—19% H_2SO_4, 20—30% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ şi are temperatura de 320°K, în contracurent se introduce amestecul de aer şi vapori. Densitatea de stropire este 1,9—2,0 $m^3/m^2 \cdot h$, temperatura de regim este 350—355°K.

La o singură trecere prin turn se obţine o soluţie cu concentraţia de 42—49% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ şi 4—6% H_2SO_4. Această soluţie este trecută în cristalizatorul rotativ cu acţiune continuă (*8*) în care soluţia este răcită cu aer introdus în contracurent. Suspensia de cristale este trecută la centrifugă (*10*). Cristalele spălate care conţin aproximativ 4—6% H_2O şi 0,15—0,20% H_2SO_4 sînt trecute la uscare (*13*). Aceasta se realizează la temperatura de 360—370°K, cu ajutorul aerului încălzit în calorifere. Soluţia mamă şi apele de spălare se adaugă acidului sulfuric necesar unui nou ciclu.

Întocmirea bilanţului termic al reactorului arată că pentru menţinerea temperaturii de regim este necesară introducerea căldurii din exterior numai pentru acoperirea unei părţi din căldura pierdută. Din această cauză, în prezent se pune problema micşorării pe cît posibil a cantităţii de abur introdus. În urma cercetărilor la scară industrială s-a ajuns deja la o serie de soluţii. Acestea se referă la introducerea în turn a aerului cald provenit din cristalizator, cu un adaus de numai 20—25% abur, la recirculaţia unei părţi din amestecul de aer-abur rezidual, sau la introducerea aerului îmbogăţit în oxigen.

5.2.6.3. Obţinerea sulfatului de cupru din soluţiile de electroliză

Electrolitul de la rafinarea electrolitică a cuprului conţine 30—45 g Cu/l, 200 g H_2SO_4/l şi impurităţile provenite din anozi ca $NiSO_4$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, As_2O_3. Datorită măririi continui a conţinutului în aceste impurităţi soluţia trebuie scoasă din circuit. Această cantitate depinde de gradul de impurificare a anozilor şi variază de la o instalaţie la alta între 1,5—5% din cantitatea totală de electrolit în 24 ore. Procedeul cel mai economic de utilizare a soluţiei electrolitice uzate este prelucrarea acesteia în vederea obţinerii sulfatului de cupru, deoarece preţul de cost al sulfatului este mai mare decît al cuprului şi al acidului sulfuric. În acest scop acidul sulfuric din electrolitul epuizat este neutralizat cu diferite deşeuri care conţin cupru, resturi de catozi şi anozi, strujitură, zgură. Procesul este acelaşi ca şi în cazul procedeului cu turnuri, realizîndu-se prin trecerea soluţiei peste un strat de material care conţine cupru, plasat în reactoare în care se suflă şi aerul necesar oxidării. Soluţia finală, cu un conţinut de 0,5% H_2SO_4, este trecută la evaporare, apoi la cristalizare prin răcire. Din soluţia mamă rezultată la separarea cristalelor se separă sulfatul de nichel. Sulfatul de cupru realizat are o calitate corespunzătoare utilizării în agricultură şi viticultură.

Scanned with OKEN Scanner

5.2.6.4. Obținerea sulfatului de cupru din cenușa de pirită

În cenușa de pirită cuprul se găsește sub forma diferiților compuși: $CuSO_4$, $CuSO_3$, Cu_2O, CuO, Cu_2S, CuS și $CuFeS_2$. Acești compuși au proprietăți diferite. Astfel, sulfatul și sulfitul sînt solubili în apă, oxizii sînt solubili în acizi diluați, în timp ce sulfura de cupru care se găsește în proporție de 20% față de întreaga cantitate de cupru nu se solvă, nici în acid.

Solubilizarea cuprului din cenușă se face prin procesele de prăjire clorurantă și sulfatizantă. În urma efectuării procesului de prăjire clorurantă și a cementării se obține un cement de cupru care se prelucrează la sulfat ca orice deșeu metalic.

În urma efectuării procesului de prăjire sulfatizantă se obține soluția de sulfat de cupru, care este prelucrată în continuare prin evaporare și cristalizare prin răcire.

Condițiile realizării acestor operații au fost discutate anterior.

5.2.7. Tehnologia sulfatului de magneziu

Sulfatul de magneziu $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ se găsește ca mineral în zăcămintele de săruri de potasiu, în apa de mare și în soluțiile sărate ale unor lacuri interioare.

În figura II.5.25, este indicată solubilitatea în apă a sulfatului de magneziu. Sulfatul de magneziu este folosit în industria textilă, în medicină și farmacie.

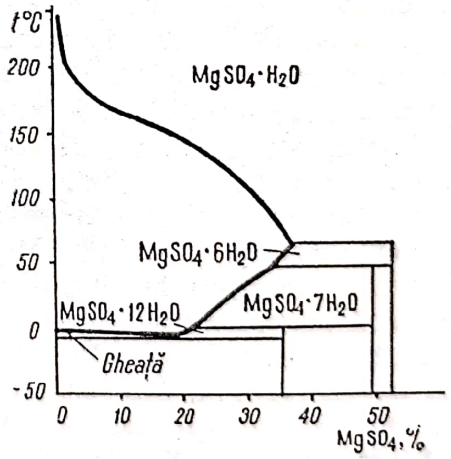


Fig. II.5.25 — Diagrama de echilibru în sistemul $MgSO_4—H_2O$.

Materiile prime principale pentru fabricarea sulfatului de magneziu sînt magnezita, deșeurile de cărămizi magnezitice utilizate la căptușirea cuptoarelor metalurgice, dolomită, serpentine, soluțiile care rezultă la dizolvarea kiseritului.

Scanned with OKEN Scanner

Din materiile prime solide care conţin magneziul ca oxid sau carbonat se obţine sulfatul de magneziu prin tratare cu acid sulfuric. Obţinerea sulfatului de magneziu din soluţii constă, în principiu în cristalizarea prin răcire a soluţiilor brute. Schema ansamblului operaţiilor de cristalizare, temperatura pe fiecare etapă, compoziţiile optime se stabilesc cu ajutorul diagramelor de echilibru pentru fiecare sistem concret. În literatură există datele necesare pentru construcţia diagramelor de dublu schimb în sistemul

$$MgCl_2 + Na_2SO_4 \rightleftarrows 2NaCl + MgSO_4$$

pentru un larg interval de temperaturi.

Principiul metodei şi schema tehnologică pentru fabricarea sulfatului de magneziu din magnezită este acelaşi ca şi la fabricarea $CuSO_4$. Pentru efectuarea procesului de dizolvare, în vasul de reacţie se aduce acidul sulfuric concentrat, care se diluează aici pînă la concentraţia de 10—12% H_2SO_4. Operaţia de diluare se efectuează în vasul de reacţie pentru a se putea utiliza căldura de diluare la încălzirea soluţiei. Experienţa industrială a arătat că la această concentraţie a acidului sulfuric (de 10—12% H_2SO_4), viteza de decantare este ridicată şi în acelaşi timp spumarea nu este prea intensă. Dizolvarea se efectuează la temperatura de fierbere, care este de aproximativ 380 °K, magnezita adăugîndu-se treptat. Vasul de reacţie este căptuşit cu plumb, prevăzut cu agitator şi serpentină de încălzire. Cantitatea de magnezită adăugată trebuie — ca şi în cazul fabricării sulfatului de zinc — să fie în exces faţă de cantitatea de acid sulfuric, pentru ca sistemul final să nu conţină acid sulfuric liber.

În timpul procesului de dizolvare, alături de Mg trec în soluţie şi Fe, Cu, Mn, Ni, existenţi în materia primă. Aceste impurităţi, şi în special cuprul, se găsesc în cantitate mai mare atunci cînd se utilizează deşeurile de cărămizi magnezitice de la cuptoarele metalurgice. În condiţiile excesului de magnezită, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} precipită. Pentru a asigura eliminarea totală a acestor ioni din soluţie, la sfîrşitul precipitării se adaugă o cantitate relativ mică de carbonat de sodiu. La adaosul carbonatului de sodiu, o mică cantitate de plumb din căptuşeala sau serpentina de încălzire trece în soluţie. Deoarece prezenţa plumbului în produsul final este nedorită, soluţia se purifică de plumb prin adaosul cantităţilor corespunzătoare de sulfură de sodiu. Suspensia se lasă să se decanteze în vasul de reacţie, apoi soluţia se trece printr-un filtru de control. Soluţia clară are concentraţia de 12—14% $MgSO_4$. Aşa cum rezultă din diagrama de echilibru a sistemului $MgSO_4$—H_2O, soluţia de această concentraţie este prea diluată pentru a putea trece la cristalizare. Ca urmare, soluţia limpede este trecută la evaporare. Operaţia de evaporare se efectuează într-un evaporator cu serpentină, încălzit cu abur de $24{,}5 \cdot 10^4$ N/m². După evaporare, soluţia cu concentraţia de 30—35% $MgSO_4$ este trecută la cristalizator, apoi la centrifugare. Soluţia mamă este reîntoarsă pentru diluarea acidului sulfuric.

Pentru obţinerea calităţilor superioare sau a sulfatului de magneziu farmaceutic, produsul tehnic se supune unor recristalizări repetate. Rezultate bune a dat şi spălarea sulfatului de magneziu tehnic pe centrifugă.

Scanned with OKEN Scanner

Procesul de fabricare a sulfatului de magneziu prin descompunerea magnezitei, mai ales atunci cînd se lucrează cu magnezită granulată permite obţinerea unui produs de o calitate bună, însă la un preţ de cost ridicat.

În ultima vreme s-a propus o nouă metodă de obţinere a sulfatului de magneziu, bazată pe reacţia dintre carbonatul de magneziu şi ghips. Pentru aceasta se supune carbonatării o suspensie formată din MgO şi $CaSO_4 \cdot MgSO_4$ se formează conform reacţiei globale:

$$2Mg(OH)_2 + CaSO_4 + 3CO_2 = MgSO_4 + CaCO_3 + Mg(HCO_3)_2 + H_2O$$

În experienţe de laborator, la carbonatarea unei suspensii cu un raport $MgO : CaSO_4$ de 2 : 1, la temperatura de 300°K, după o durată de opt ore, s-a obţinut o soluţie cu 15% $MgSO_4$. În loc de oxid de magneziu se poate folosi dolomita caustică, $MgO \cdot CaO$, în proporţiile: ghips 12%, dolomită caustică 19% şi apă 69%. Metoda permite obţinerea produsului de calitate bună, la un preţ convenabil.

5.2.8. Tehnologia sulfatului de zinc

Sulfatul de zinc anhidru se prezintă sub formă de cristale, solubile în apă. În figura II.5.26, este redată solubilitatea sulfatului din zinc în apă.

Importanţă industrială prezintă hidratul stabil în condiţii obişnuite, $ZnSO_4 7H_2O$. Acesta se întrebuinţează în industria textilă, în galvanotehnică, pentru obţinerea pigmenţilor anorganici, în flotaţia minereurilor, pentru conservarea lemnelor, etc.

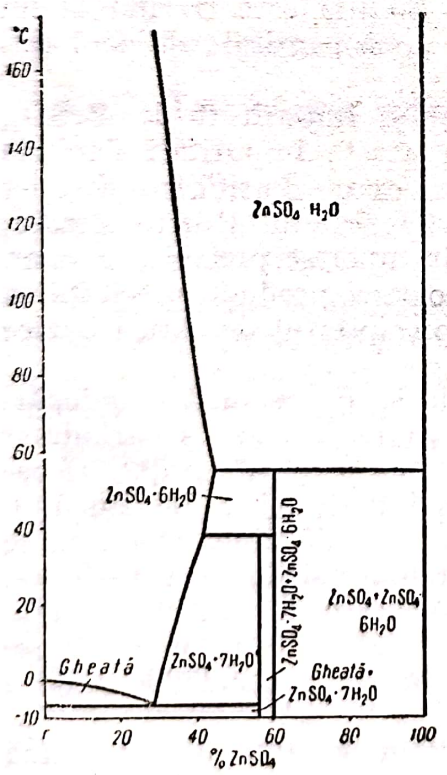


Fig. II.5.26 — Diagrama de echilibru în sistemul $ZnSO_4 - H_2O$.

Materiile prime folosite pentru fabricarea sulfatului de zinc sînt deşeurile din metalurgia neferoasă care conţin zinc metalic şi oxid de zinc, cît şi deşeurile din industria de prelucrare a metalelor. Astfel, se utilizează zgura de la distilarea zincului care conţine 60—75% Zn sub formă de metal şi de oxid, cenuşa rezultată în procesul de zincare a metalelor, soluţiile rezultate în procesele hidrometalurgice.

Din materialele care conţin zincul sub formă elementară sau sub formă de oxid, se obţine sulfat de zinc prin tratarea acestora cu acid sulfuric. De altfel aceasta este cea mai răspîndită metodă pentru obţinerea sulfatului.

Materiile prime utilizate conţin în afară de zinc sau oxid de zinc şi cantităţi relativ mari de plumb, staniu, cupru, cadmiu, fier, etc.

În principiu, problemele care se pun la fabricarea sulfatului de zinc sînt de acelaşi

gen cu cele de la fabricarea sulfatului de cupru. În literatură există însă mult mai puține cercetări experimentale asupra acestui proces. Apare, datorită compoziției materiei prime, sub o formă mai acută decît la fabricarea sulfatului de cupru, problema purificării soluțiilor de sulfat de zinc care merg la cristalizare, de ionii de clor, cupru, staniu, plumb, mangan, deoarece standardele pentru sulfat de zinc superior dau ca admisibile cantități foarte mici din aceste substanțe.

Materia primă care conține zincul, măcinată, este tratată cu acid sulfuric 18—25% H_2SO_4. Are loc formarea sulfatului de zinc după ecuațiile:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$$

Analog reacționează și celelalte metale din materia primă trecînd în soluție.

Căldura care se degajă la diluarea preliminară a acidului, cît și căldura de reacție asigură menținerea masei de reacție la temperatura de 350—370°K fără o încălzire suplimentară. Procesul are loc discontinuu într-un vas de reacție prevăzut cu agitator. Vasul de reacție este de asemenea, prevăzut cu o instalație de ventilație pentru evitarea formării în secție a amestecului detonant.

Pentru a menține o viteză de reacție ridicată în tot timpul desfășurării procesului, în reactor se încarcă un exces de materie primă care conține zincul. După terminarea reacției, cînd soluția mai conține 1—2 g H_2SO_4/l, chiar în vasul de reacție, are loc decantarea. Soluția este trecută la un filtru-presă. În vasul de reacție se introduce o nouă cantitate de acid sulfuric și materie primă care conține zinc.

Soluția filtrată conține 400—420 g $ZnSO_4$/l și impurități de $FeSO_4$, $CuSO_4$, $CdSO_4$, $NiSO_4$. Conținutul soluției în aceste impurități depinde de conținutul materiei prime în metalele corespunzătoare. Purificarea soluției se efectuează în cîteva reprize. În primul rînd se separă fierul. Pentru aceasta, Fe^{2+} se oxidează la Fe^{3+} cu hipoclorit de sodiu, apoi se precipită cu var. Adaosul unui exces de var este dăunător, deoarece produce precipitarea sărurilor de zinc care se separă împreună cu precipitatul de săruri bazice de fier, mărind pierderile de zinc.

După precipitarea compușilor fierului, soluția se fierbe pentru îndepărtarea micului exces de hipoclorit de sodiu, apoi se filtrează separîndu-se de precipitat. Soluția limpede trece la purificare de Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}. Deoarece aceste metale au potențialele normale mai mari decît ale zincului, purificarea soluției se face prin cementare cu praf de zinc. Operația se efectuează în vase de reacție prevăzute cu agitatoare și durează 4—6 ore. Metalele care se depun sub formă de nămol se separă printr-un filtru-presă. Soluția se purifică din nou pentru a elimina fierul conținut în cantitate mică în pulberea de zinc adăugată. Soluția filtrată conține 300—350 g $ZnSO_4$/l și aproximativ 10 g Cl^-/l.

Deoarece în primul vas de reacție se introduce un exces de materie primă care conține zinc, soluția conține și o cantitate mică de săruri bazice de zinc. Pentru descompunerea acestora, în soluția de sulfat de zinc purificată

Scanned with OKEN Scanner

se adaugă o cantitate corespunzătoare de acid sulfuric. Soluţia astfel purificată este trimisă la cristalizare sau la fabricarea litoponului.

Instalaţia actuală funcţionează discontinuu: solvirea, concentrarea se fac în acelaşi aparat, de asemenea filtrarea se efectuează de cele mai multe ori în aceeaşi baterie de filtre-presă.

Pentru a evita o parte din operaţiile de purificare, cît şi impurificarea soluţiei finale cu Cl^-, s-a introdus o altă metodă de prelucrare a prafului de zinc. După această schemă, materia primă care conţine zinc se tratează în prima fază cu o cantitate de acid sulfuric mai mică decît aceea stoichiometrie necesară aşa încît numai aproximativ 90% din oxidul de zinc să treacă în soluţie. Dizolvarea are loc la temperatura de 300°K, în vasul de reacţie barbotîndu-se aer. Excesul de oxid de zinc şi oxidarea Fe^{+2} la Fe^{+3} cu oxigenul din aer asigură trecerea fierului în precipitat. Soluţia obţinută după filtrare se acidulează şi se supune cementării cu praf de zinc în vederea separării metalelor neferoase grele, cupru, nichel etc. Cementarea se efectuează la temperatura de 330—340°K sub continuă agitare.

Pentru a mări randamentul operaţiei de cristalizare, după îndepărtarea reziduului, soluţia se supune evaporării într-o instalaţie formată din două corpuri de evaporare, care lucrează sub presiune. În primul corp presiunea este de $29{,}4 \cdot 10^4$ N/m², în al doilea de 1,5 at şi respectiv temperaturile de fierbere a soluţiilor 310 şi 390°K. Suspensia care rezultă de la evaporarea a doua este trecută într-un cristalizator cu acţiune continuă, răcit cu apă în contracurent, apoi la centrifugă. Soluţia mamă se reîntoarce în circuit.

5.2.9. Tehnologia sulfatului feros

Sulfatul feros anhidru se prezintă sub formă de cristale de culoare albă solubile în apă. Dintre hidraţii sulfatului feros importanţă industrială are numai $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Sulfatul feros se utilizează ca antidăunător în legumicultură şi ca stimulator de creştere. Proprietăţile fungicide ale SO_4Fe sînt de zece ori mai scăzute decît ale $CuSO_4 . SO_4Fe$ se mai utilizează la fabricarea pigmenţilor minerali, a cernelurilor, în vopsitorie şi fotografie.

Materiile prime utilizate în prezent pentru obţinerea sulfatului feros sînt soluţiile de decapare, deşeurile de fier şi cenuşa de pirită. Industrial se fabrică din toate aceste materii prime.

Pentru ţara noastră prezintă importanţă mai ales fabricarea sulfatului feros din soluţiile de decapare. Dezvoltarea metalurgiei şi a industriei de prelucrare a metalelor determină apariţia cantităţilor mari de soluţii de decapare acide, care nu pot fi aruncate în bazinele de apă naturală. Aceste soluţii, pe de altă parte, nu pot fi nici neutralizate deoarece prin neutralizare se formează cantităţi mari de precipitate.

Singura rezolvare acceptabilă este separarea din soluţie a sulfatului feros şi recircularea soluţiei în instalaţia de decapare. Acest procedeu duce

Scanned with OKEN Scanner

însă la obținerea cantităților mari de sulfat feros care nu-și găsesc în prezent utilizare. În acest sens, s-au intreprins cercetări pentru lărgirea domeniilor de utilizare a sulfatului feros. O serie de cercetări arată ca avantajoasă descompunerea termică a sulfatului feros cu obținerea bioxidului de sulf. Aceasta se realizează prin amestecarea sulfatului feros cu pirita care merge la prăjire.

Pentru decapare se utilizează soluții cu 20—25% H_2SO_4; soluțiile care rezultă de la decapare conțin 18—20% $FeSO_4$, 8—10% H_2SO_4 liber și au temperatura de 335—340°K.

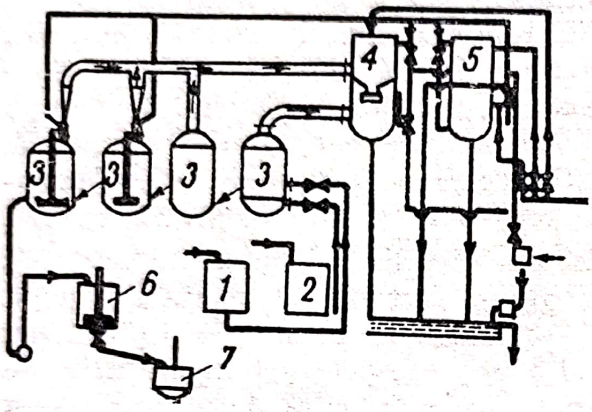


Fig. II.5.27 — Schema instalației de cristalizare în vid.

1 — rezervor pentru H_2SO_4; *2* — rezervor pentru soluția de decapare; *3* — cristalizatoare de vid; *4,5* — condensatoare; *6* — rezervor pentru pulpă; *7* — centrifugă.

Cea mai eficace metodă de separare a sulfatului feros din soluțiile de decapare este cristalizarea în vid. Schema unei instalații de acest fel este redată în figura II.5.27. După cum se vede, instalația funcționează continuu și cuprinde patru corpuri de cristalizare prevăzute cu agitatoare, condensatoare și anexele respective. Aparatele lucrează la o depresiune de 2 000—3 330 N/m². La această valoare a presiunii soluția fierbe la 278—283°K. Răcirea soluției se face deci pe seama autoevaporării. Soluția dedecapare cu temperatura de 333°K se introduce în primul corp de evaporare unde se răcește pînă la 310°K, în al doilea pînă la 300°K, iar în al treilea pînă la 295°K. Suspensia din ultimul corp este trecută la centrifugă. Soluția mamă este reîntoarsă în circuit.

5.2.10. Tehnologia sulfatului de aluminiu

Sulfatul de aluminiu, utilizat sub forma hidratului $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, se prezintă sub formă de cristale incolore, ușor solubile în apă. Alaunii au formula generală $MeAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Cei mai utilizați sînt alaunii de sodiu, potasiu și amoniu. În afară de diferitele sortimente de sulfat de aluminiu, se fabrică industrial o serie de produse sub denumirea de coagulanți, la baza cărora stau sulfatul de aluminiu și sulfatul feric.

Sulfatul de aluminiu și alaunii se întrebuințează în industria textilă ca mordanți la vopsirea țesăturilor de lînă, bumbac și mătase, în industria tăbăcăriei, în industria hîrtiei. În ultima vreme condițiile de calitate impuse sulfatului de aluminiu au devenit considerabil mai severe, datorită utili-

zării acestui produs la fabricarea hîrtiei fotografice și a hîrtiei fine. Cantități mari de sulfat de aluminiu se întrebuințează drept substanță coagulantă la epurarea apei industriale și potabile.

Materiile prime utilizate pentru obținerea sulfatului de aluminiu sînt materiile prime aluminoase ca bauxita, argile, deșeuri de aluminiu, oxid de aluminiu, hidroxid de aluminiu și acidul sulfuric.

Folosirea unui anumit sort de materie primă determină schema tehnologică de principiu și deci calitatea produsului obținut.

5.2.10.1. Obținerea sulfatului de aluminiu prin folosirea argilelor

Pentru fabricarea sulfatului de aluminiu prin acest procedeu se pot folosi numai argilele al căror component principal este caolinul $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Procedeele de dezagregare acidă ale argilei se bazează pe faptul că silicații de aluminiu din materia primă se transformă, printr-o tratare termică preliminară, în bioxid de siliciu care se dizolvă în acizi într-o măsură foarte redusă și în oxid de aluminiu mult mai solubil, conform reacției:

$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O = Al_2O_3 + 2SiO_2 + 2H_2O$$

Cele mai bune rezultate s-au obținut prin calcinarea la 973 — 1 073°K. Argila calcinată are o porozitate mai mare care, de asemenea, favorizează dizolvarea Al_2O_3 în acid.

Acidul sulfuric reacționează cu oxidul de aluminiu, conform reacției:

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Schema tehnologică pentru fabricarea sulfatului de aluminiu pur este reprezentată în figura II.5.28. Argila, în prealabil calcinată, se macină în mori cu bile apoi se tratează cu acid sulfuric de 75% H_2SO_4 care se diluează în reactor pînă la 48—50% H_2SO_4. Procesul se desfășoară la temperatura de 370 — 390°K pînă ce conținutul în acid sulfuric al soluției atinge 0,3 g/l.

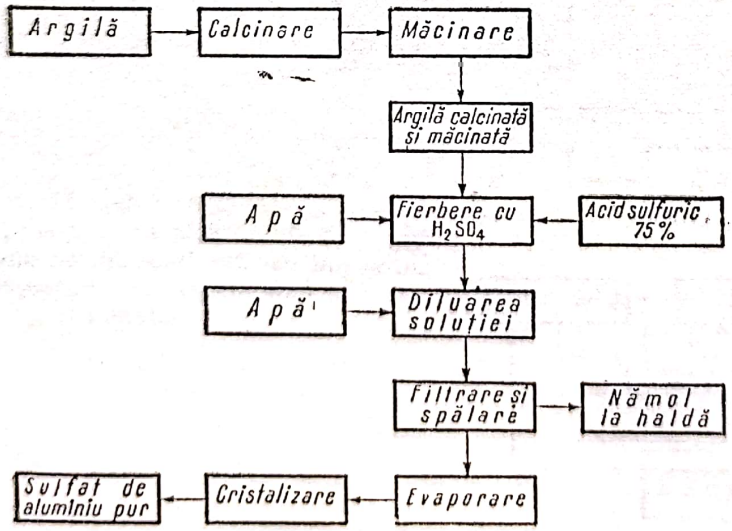


Fig. II.5.28 — Schema tehnologică de principiu pentru obținerea $Al_2(SO_4)_3$ din argile.

Pentru a evita cristalizarea sulfatului, după terminarea fierberii suspensia se diluează cu apă pînă la densitatea de 1 200 — 1 500 kg/m³. După diluare suspensia este trecută la filtrare prin filtre-presă pentru separarea substanţelor solide : SiO_2 şi particulele de argilă nereacţionate. Soluţia limpede este trecută la evaporare. Evaporarea se conduce la fierbere pînă la obţinerea unei soluţii cu densitatea de 1 530 — 1 580 kg/m³ care corespunde concentraţiilor pentru care soluţia cristalizează complet la răcire. După terminarea evaporării, soluţia fierbinte se trimite prin jghiaburi în căzi de lemn, plane, căptuşite în care sulfatul de aluminiu cristalizează sub forma unei mase compacte.

Procesul de fabricare a sulfatului de aluminiu descris mai sus este destul de complicat şi greoi. De asemenea se caracterizează prin pierderi mari de acid sulfuric şi de oxid de aluminiu, prin aparate cu funcţionare periodică, muncă manuală, producţie mică şi preţ de cost ridicat al produsului.

Exploatarea filtrelor presă necesită un mare consum de forţă şi de muncă. Evaporarea soluţiei pure de sulfat pînă la concentraţia de 13,1% Al_2O_3 necesită manoperă pentru amestecarea soluţiei şi pentru tăierea şi descărcarea produsului solidificat.

Acest procedeu se utilizează în cazul unei producţii relativ reduse de sulfat de aluminiu. În cazul unei producţii mai mari, procesul trebuie să fie organizat după schema continuă.

Pentru evaporarea continuă pot fi întrebuinţate cuptoare cu cuvă, care au vatra şi pereţii laterali căptuşiţi cu cărămidă rezistentă la acizi, aşezată pe tablă de plumb.

Lichidul intră continuu în cuva cuptorului printr-un capăt al acesteia, şi se scurge prin celălalt capăt al cuptorului. Cristalizarea soluţiei concentrate, care se scurge continuu din vasul de concentrare se face în mod raţional într-un cristalizor mecanic cu cupe. Un mare dezavantaj al schemei de fabricaţie existente este necesitatea concentrării soluţiilor pentru care se consumă o mare cantitate de abur.

Propunerea lui S. S. Marcov de a obţine sulfatul de aluminiu fără evaporarea soluţiei indică posibilitatea înlăturării acestui dezavantaj. Metoda constă în dizolvarea în acid sulfuric a argilei calcinate şi măcinate. Dizolvarea se face la temperatura de 370 °K prin tratarea granulelor cu acid fierbinte cu o astfel de concentraţie încît să se obţină imediat un produs de 13,5% Al_2O_3.

Schema de fabricare a sulfatului de aluminiu pur fără evaporare este redată în figura II.5.29. Un sulfat de aluminiu brut se fabrică din argilă necalcinată. Acest procedeu e mult mai

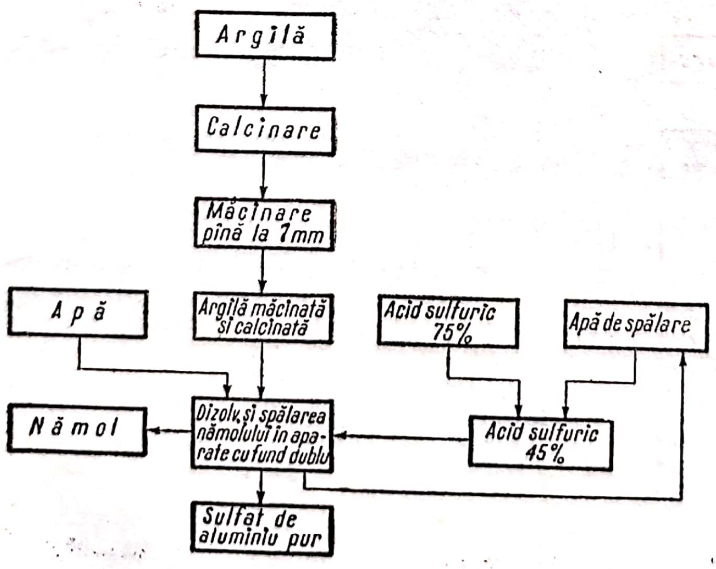


Fig. II.5.29 — Schema obţinerii sulfatului de aluminiu din argile fără evaporare.

simplu şi mai economic decît procedeul de fabricare al sulfatului de aluminiu pur, este însă mai greu de executat, iar produsul obţinut este de calitate inferioară. Totuşi aceasta înlocuieşte cu succes produsul pur, atît la fabricarea unor anumite calităţi de hîrtie, cît şi la epurarea apei.

În legătură cu procesul de fabricare a sulfatului de aluminiu din argile, există multe studii, au fost elaborate numeroase brevete care urmăresc îmbunătăţirea diferitelor faze ale procesului (dezagregarea, concentrarea prin evaporare, cristalizare) şi obţinerea unui produs finit de puritate ridicată.

Tehnic este posibil să se obţină o soluţie impură de sulfat de aluminiu din argile aluminoferoase şi argile şistoase, însă procesele de separare a impurităţilor solubile la calităţile solicitate sînt încă prea costisitoare pentru a putea fi folosite.

5.2.10.2. Obţinerea sulfatului de aluminiu prin folosirea deşeurilor de aluminiu metalic

Procedeul prezintă importanţă pentru cantităţi mici de sulfat de calitate inferioară şi în scopul utilizării deşeurilor de aluminiu,de aceea, se utilizează doar local. Procedeul de fabricaţie nu este complicat, fiind însă discontinuu necesită multă manoperă.

Şpanul de aluminiu se introduce în acidul sulfuric de cameră din reactorul de dizolvare. În timpul reacţiei se introduce continuu apă pentru menţinerea în permanenţă a soluţiei de sulfat ce se formează la o densitate de 1 320—1 300 kg/m³, fapt care permite desfăşurarea reacţiei cu viteză ridicată. Cînd neutralizarea acidului este terminată se face decantarea soluţiei, iar soluţia decantată este trimisă în concentratoare prevăzute cu serpentine de încălzire. Soluţia concentrată se va scurge apoi în tăvile de solidificare. Sulfatul în bloc este spart şi transportat la depozit.

Schema obţinerii $Al_2(SO_4)_3$ prin acest procedeu este indicată în figura II.5.30.

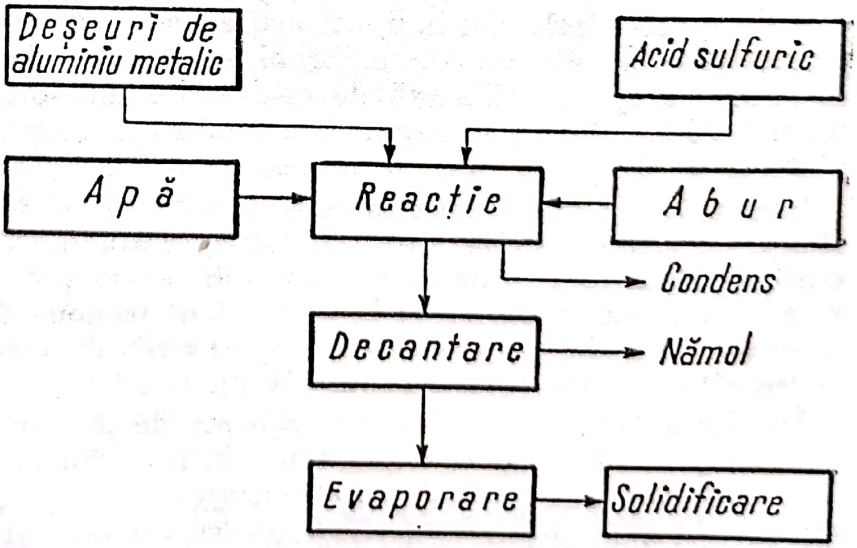


Fig. II.5.30 — Schema obţinerii sulfatului de aluminiu prin utilizarea deşeurilor de aluminiu metalic.

5.2.10.3. Obținerea sulfatului de aluminiu prin utilizarea hidroxidului de aluminiu fabricat

Acest procedeu are la bază reacția dintre acidul sulfuric și hidroxidul de aluminiu, reprezentată prin ecuația:

$$2\,Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

Procedeul industrial se poate realiza în instalații continui și discontinui, conținutul foarte scăzut în impurități al materiei prime aluminoase asigură o puritate ridicată produsului finit.

Cantitățile mari de sulfat de aluminiu necesare în ultima vreme au impus modificarea tehnologiilor de fabricație în sensul înlocuirii procedeelor discontinui prin procedee continui.

În procedeul continuu, într-o primă etapă se realizează o suspensie apoasă de hidroxid de aluminiu cu concentrație de 65% Al_2O_3. Suspensia de hidroxid și acidul sulfuric se pompează separat prin intermediul unor pompe dozatoare într-un reactor continuu. Amestecarea acestora are loc în reactor cu ajutorul unui ajutaj de amestecare în care durata de retenție este de 30 secunde. Masa de reacție se încălzește la 313°K cu care ocazie se creează o suprapresiune care este exploatabilă pentru presarea și trecerea sulfatului prin ajutaje sau fante. Viteza minimă de curgere este de 1 m/s. Se pot produce diferite tipuri de sulfat pulverulent, solzi, granule, plăci.

Procedeul continuu prezintă avantaje foarte mari datorită simplității utilajelor și comodității deservirii. Tendința de a se desfășura întregul proces de fabricație în flux continuu implică totuși greutăți, deoarece topitura de sulfat de aluminiu tinde a se hidroliza și în urma unor răciri locale cristalizează imediat. S-a acordat o atenție foarte mare procesului de răcire și de cristalizare, deoarece această fază de lucru este foarte costisitoare în timp ce operația de dezagregare reprezintă doar o fracțiune din costul total.

Printre procedeele continui, cel mai eficient este procedeul de solidificare pe suprafețe mobile, de cele mai multe ori pe benzi transportoare din oțel. În acest scop se utilizează de cele mai multe ori răcitoarele cu bandă Sandwik. Banda transportoare încărcată cu produsul de transportat plutește pe deasupra apei de răcire.

Caracteristica acestui sistem constă în faptul că în decursul răcirii, substanța ce trebuie răcită, poate fi transportată dintr-un loc în altul după dorință. Rezervoarele de apă aflate sub bandă pot fi astfel dispuse, încît răcirea să poată fi executată în mod diferit pe zone. Prin reglarea continuă a vitezei de înaintare a benzii transportoare este posibil să se varieze grosimea stratului de produs supus răcirii.

În figura II.5.31, este indicată schema de principiu a acestui procedeu. Dificultățile care apar în exploatarea răcitoarelor cu bandă au determinat încercarea și a altor soluții ca: atomizarea, răcirea pe o tobă rotativă, granularea. Se pare însă că aceste procedee nu au dat rezultatele urmărite.

Scanned with OKEN Scanner

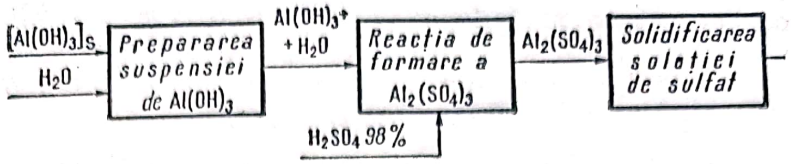


Fig. II.5.31 — Schema procedeului continuu de fabricare a $Al_2(SO_4)_3$ din hidroxid de aluminiu.

Pentru fabricarea alaunilor în soluţie concentrată, fierbinte, de sulfat de aluminiu se adaugă sulfat de sodiu, potasiu sau amoniu. La răcire cristalizează alaunul, care este apoi trecut la recristalizare pentru purificarea sa de sărurile de fier. Cristalele sînt trecute la centrifugă şi apoi uscate cu aer cald. Soluţia mamă este readusă în circuit.

5.3. TEHNOLOGIA CROMATULUI ŞI BICROMATULUI DE SODIU

5.3.1. Probleme generale

Fabricarea compuşilor cromului în cantităţi mai mari a început odată cu fabricarea industrială a bicromaţilor metalelor alcaline. Pe măsura dezvoltării industriei, a crescut consumul şi numărul compuşilor de crom utilizaţi. Astăzi se fabrică la scară industrială un număr mare de astfel de compuşi. Cei mai importanţi se grupează obişnuit în următoarele categorii: compuşii cromului hexavalent, bicromatul de sodiu şi potasiu, de amoniu, cromat de potasiu, de sodiu, de bariu, zinc şi plumb, oxidul de crom CrO_3, etc. şi compuşii cromului trivalent, sulfatul de crom, alaunul de crom, clorura de crom $CrCl_3$, oxidul de crom Cr_2O_3, azotatul de crom, etc. Compuşii cromului bivalent au întrebuinţări restrînse.

Cea mai mare cantitate de compuşi de crom se foloseşte în cadrul industriei pigmenţilor. Celelalte domenii de utilizare în ordinea importanţei sînt: industria chimică, industria pielăriei, industria metalurgică, industria textilă, protecţie împotriva coroziunii, industria farmaceutică, fabricarea chibriturilor, industria lemnului.

Materia primă folosită pentru fabricarea tuturor compuşilor cromului o formează minereurile de crom numite cromite. Principalele minerale din acestea sînt: cromitul propriu zis $FeCr_2O_4$, magnocromitul $(Mg, Fe)Cr_2O_4$, aluminocromitul $Fe(Cr,Al)_2O_4$ şi cromopicolitul $(Mg,Fe)(Cr,Al)_2O_4$. Pentru obţinerea unui compus oarecare de crom nu se pleacă totuşi de la minereul de crom. Este economic să se fabrice direct din minereul de crom unul din compuşii cromului şi acesta să fie folosit ca materie primă pentru obţinerea tuturor celorlalţi compuşi. Se pot lua în consideraţie două astfel de produse intermediare: bicromatul de sodiu şi ferocromul. Pînă în prezent s-a folosit aproape exclusiv bicromatul de sodiu.

Pentru fabricarea bicromatului de sodiu se pot folosi una din metodele: dezagregarea minereului cu sodă şi dezagregarea minereului cu potasă

Scanned with OKEN Scanner

caustică. Deoarece prima metodă cere o temperatură mai ridicată se vorbeşte şi de metodă de fabricare la temperatură înaltă şi metoda de fabricare la temperatura joasă. Dezagregarea minereului cu sodă constituie metoda clasică, care are încă cea mai mare răspîndire.

5.3.2. Obţinerea bicromatului de sodiu prin dezagregarea minereului la temperatură înaltă

5.3.2.1. Probleme generale

Obţinerea bicromatului după această metodă se face prin intermediul a două procese chimice principale şi anume: procesul de formare şi extracţie a cromatului şi procesul de transformare a acestuia în bicromat. Procesul de formare a cromatului de sodiu are loc prin calcinarea unui amestec format din minereul de crom, sodă calcinată şi dolomit în prezenţa aerului şi din materialul solid rezultat se extrage cromatul de sodiu în apă. Transformarea cromatului în bicromat se poate face prin mai multe metode: prin acidularea soluţiei de cromat cu acid sulfuric, prin acţiunea bioxidului de carbon sub presiune, asupra soluţiei de cromat, prin acţiunea bioxidului de carbon şi amoniacului la presiunea atmosferică asupra soluţiei de cromat. În cele ce urmează se tratează numai procesul de formare a cromatului. Se dau numai informaţii asupra procesului de extracţie, de formare a bicromatului în cadrul descrierii tehnologice.

5.3.2.2. Procesul formării cromatului de sodiu

Procesul formării cromatului de sodiu este extrem de complex: au loc un număr mare de reacţii chimice şi în acelaşi timp, procesul se desfăşoară în prezenţa fazelor gazoase, lichide şi solide. Datorită acestui fapt, există încă păreri diferite asupra mecanismului de reacţie şi, în ansamblu, asupra mecanismului macrocinetic. Autorii manualului au propus mecanismul macrocinetic expus în continuare care dă, în lumina datelor experimentale şi practice existente, o reprezentare satisfăcătoare.

Ecuaţia caracteristică poate fi scrisă sub forma:

$$[FeO \cdot Cr_2O_3 + A_1'']_s + [Na_2CO_3 + A_2'']_s + [O_2 + A_3'']_g \rightarrow$$
$$\rightarrow [Na_2CrO_4 + A_s'']_s + [CO_2 + A_4'' + O_2]_g$$

Reacţia chimică globală se reprezintă:

$$4(FeO \cdot Cr_2O_3) + 8\,Na_2CO_3 + 7O_2 = 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8\,CO_2$$

Se poate presupune că procesul se desfăşoară în două etape. Într-o primă etapă are loc oxidarea oxizilor FeO şi Cr_2O_3 după reacţia:

$$4(FeO \cdot Cr_2O_3) + 7O_2 = 8\,CrO_3 + 2Fe_2O_3$$

Scanned with OKEN Scanner

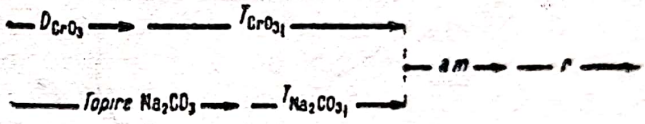
Mecanismul macrocinetic în această etapă poate fi redat prin intermediul schemei din figura II.5.32. Are loc transferul oxigenului prin faza gazoasă şi prin crusta de oxizi, urmat de adsorbţie, reacţie, formare şi creşterea germenilor oxizilor. În cea de a doua etapă are loc reacţia:

$$8\,CrO_3 + 8\,Na_2CO_3 = 8\,Na_2CrO_4 + 8CO_2$$

Fig. II.5.32 — Structura primei etape a procesului.

Mecanismul macrocinetic în această etapă este reprezentat în figura II.5.33. Cromul trece în faza lichidă, provenită prin topirea carbonatului de sodiu şi în această fază are loc reacţia, cu formarea cromatului de sodiu tot în faza lichidă. Este posibil ca cele două etape să nu fie complet consecutive.

Fig. II.5.33 — Structura celei de a doua etape a procesului.



În aceste condiţii, granula de minereu de crom care are un strat de oxizi şi un sîmbure incomplet reacţionat, se acoperă cu o peliculă de fază lichidă. Crusta de oxizi nu mai creşte, deoarece aceştia se dizolvă şi trec în faza lichidă. Transferul oxigenului prin crustă este uşurat, în schimb, are loc dizolvarea şi transferul oxigenului prin pelicula de lichid.

Reacţia este slab exotermă. Efectul termic nu se poate determina, deoarece nu se cunoaşte căldura de formare a cromitului de fier. Procesul poate fi realizat după modele hidrodinamice diferite de contact între faze. În prezent, se foloseşte aproape exclusiv modelul hidrodinamic corespunzător cuptorului mecanic rotativ. S-au efectuat cu succes încercări de realizare a procesului şi în reactoare cu strat fluidizat.

În condiţiile cuptorului mecanic rotativ are loc, datorită fazei lichide care se formează, un proces de granulare cu formare de bulgări şi de lipituri pe pereţi, care împiedică desfăşurarea procesului. Pentru înlăturarea acestui efect negativ se poate proceda fie prin introducerea unei cantităţi mai mici de sodă cînd se consumă numai o parte din cromit la o trecere prin cuptor, fie prin introducerea a ceea ce se numeşte material de umplutură. Acesta din urmă trebuie să fie inert faţă de oricare din celelalte componente din masa de reacţie. S-au experimentat următoarele materiale: CaO, $CaCO_3$, MgO, $MgCO_3$, Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Cele mai bune rezultate în cuptorul mecanic rotativ le-a dat dolomita. Cercetările au arătat că materialul de umplutură asigură o masă afînată, un acces uşor oxigenului la suprafaţa de reacţie şi o micşorare a tendinţei de aglomerare. În acelaşi timp, oxidul de calciu reacţionează cu oxizii Fe_2O_3, Al_2O_3 şi SiO_2, formînd feriţi, aluminaţi şi silicaţi de calciu. În acest fel, impurităţile principale din cromit nu consumă soda care este mai scumpă, ci oxidul de calciu. Metoda cu material de umplutură este cea mai răspîn-

Scanned with OKEN Scanner

dită în cazul folosirii cuptorului mecanic rotativ, deşi acest material inert micşorează productivitatea.

Problema echilibrului în cadrul acestui proces este complexă. Există aspecte referitoare la echilibrul reacţiilor chimice, la echilibru solid-lichid şi chiar lichid-vapori. Compoziţia la echilibru şi gradul de transformare teoretic pot fi apreciate, într-un astfel de sistem complex, pe baza datelor experimentale directe generalizate sub forma diagramelor echilibrului de faze. Principalele diagrame de acest fel sînt cele referitoare la echilibrul lichid-solid, care dau indicaţii asupra apariţiei fazei lichide şi asupra echilibrului reacţiei de formare a cromatului de sodiu.

Diagrama de topire în sistemul $Na_2CO_3—Na_2CrO_4$, reprezentată în figura II.5.34, indică formarea unui eutectic a cărei temperatură de topire

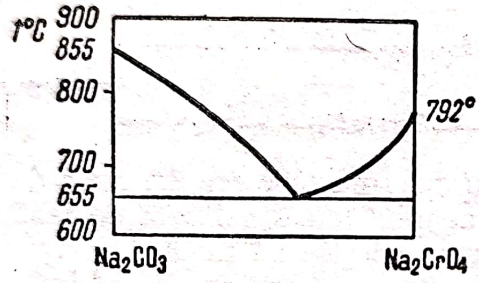


Fig. II.5.34 — Diagrama de topire în sistemul $Na_2CO_3—Na_2CrO_4$

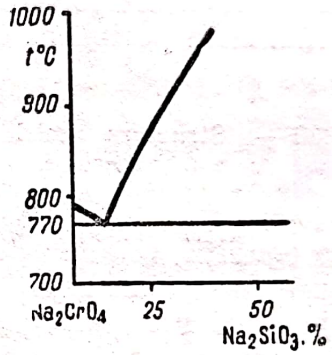


Fig. II.5.35 — Diagrama de topire în sistemul $Na_2CrO_4—Na_2SiO_3$

este de numai 928°K. Este posibilă şi trecerea bioxidului de siliciu în topitură, aşa cum se constată din figura II.5.35, sub forma silicatului de sodiu. Se poate totuşi presupune, că în cazul excesului de CaO, bioxidul de siliciu va rămîne în faza solidă sub forma silicatului de calciu. Procesul are loc la 1300—1450°K şi la o astfel de temperatură componentele sistemelor $Na_2CO_3—Na_2CrO_4—Na_2SiO_3$, $Na_2CrO_4—CaCrO_4$ sînt sub formă lichidă.

Prin introducerea materialului de umplutură se formează, cum s-a arătat, feriţi, aluminaţi şi silicaţi de calciu. Presupunîndu-se că bioxidul de siliciu este legat sub formă de β-silicat bicalcic, oxidul de fier sub forma braunmileritului, iar oxidul de aluminiu sub forma trialuminatului pentacalcic, s-a propus următoarea relaţie pentru calculul cantităţii minime de CaO care trebuie să se introducă în 100 kg de cromit:

$$m_{CaO} = 188\,\bar{x}_{SiO_2} + 82\,\bar{x}_{Fe_2O_3} + 91\bar{x}_{Al_2O_3} \qquad \text{(II.5.31)}$$

$\bar{x}_{SiO_2}$, $\bar{x}_{Fe_2O_3}$, $\bar{x}_{Al_2O_3}$ reprezintă concentraţia compuşilor respectivi în minereul de crom exprimată în fracţii de masă. Cantitatea de CaO în exces poate duce şi la formarea cromatului de calciu. Descompunerea termică a acestui compus are loc după ecuaţia:

$$4/3\ CaCrO_4 = 2/3\ CaO + 2/3\ CaO \cdot Cr_2O_3 + O_2$$

Pentru diferitele concentraţii posibile ale oxigenului în faza gazoasă din reactor, temperatura începutului descompunerii termice se poate determina după ecuaţia (N. V. Alexeev şi colaboratorii):

$$\lg p_{O_2} = -\frac{13\,624}{T} + 14{,}54 \ (N/m^2).$$

Aşadar, cromul din minereu trece în cromat de sodiu, cromat de calciu, sau compuşii de calciu şi crom rezultaţi prin descompunerea termică a acestuia. Cromatul de calciu este greu solubil în apă, şi de aceea, se vorbeşte de conţinutul materialului calcinat în cromaţi şi în cromaţi solubili. Transformarea cromitului în cromat de sodiu şi calciu este totală, reacţiile corespunzătoare fiind ireversibile. Se poate afirma, pe baza datelor existente, că gradul de transformare teoretic al cromitului în cromat este egal cu unitatea.

Referitor la cinetica procesului în lucrări experimentale, destul de numeroase, s-au cercetat influenţele exercitate de diferiţi factori asupra cineticii procesului. S-a urmărit, în principal, cunoaşterea acestor influenţe pentru clarificarea cineticii procesului desfăşurat în cuptorul mecanic rotativ. De aceea, cele mai multe cercetări experimentale, s-au efectuat în luntriţe şi în modele de cuptoare rotative. În condiţiile indicate s-a cercetat influenţa următorilor factori: temperatura, compoziţia şarjei, concentraţia oxigenului din faza gazoasă la intrarea în zona de reacţie, impurităţi, sortul de cromit, mărimea granulelor de cromit şi de material de umplutură, numărul de turaţii ale cuptorului, etc.

Datele experimentale şi practice arată rolul important al temperaturii înalte. Procesul are loc cu viteze satisfăcătoare la temperaturi de peste 1200°K, aşa cum se constată din figura II.5.36 construită după M. E. Pozin. După T. D. Averbuh există, funcţie de compoziţia şarjei, o temperatură optimă situată între 1370—1470° K. Temperaturile mai mari de 1470° K înrăutăţesc structura, intensifică granularea şi lipirea de pereţi.

Şarja introdusă conţine minereu de crom, sodă şi dolomit. Datele experimentale arată că se poate vorbi de o concentraţie optimă a minereului de crom în şarjă şi că aceasta este de aproximativ 16—17%. Cu creşterea procentului de cromit se micşorează porozitatea, creşte aglomerabilitatea şi ca urmare, scade gradul de transformare. Cantitatea de dolomit din şarjă, corespunde cantităţii de CaO calculată prin relaţia (II.5.31). S-a stabilit că excesul de dolomit nu influenţează cinetica, în schimb micşorează şi mai mult productivitatea reactorului. Se vorbeşte şi de această dată despre o cantitate optimă de material de umplutură. Datele experimentale arată că nu este necesar să se introducă cantitatea stoichimetrică de Na_2CO_3, faţă

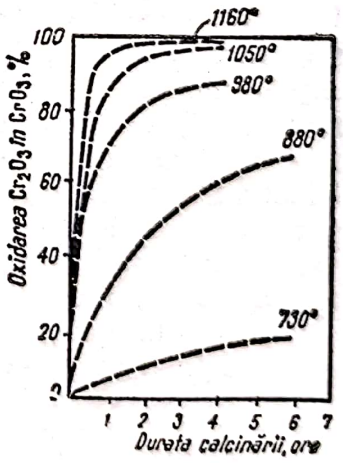


Fig. II.5.36 — Variaţia gradului de oxidare a Cr_2O_3 în CrO_3 în timp.

de întreaga cantitate de Cr_2O_3 din minereul introdus, ci numai faţă de cantitatea real transformată într-un reactor dat.

Materialul din cuptorul mecanic rotativ se încălzeşte direct cu gaze de ardere, obţinute prin intermediul arzătoarelor de gaz metan, sau alte dispozitive similare de ardere a unui combustibil, cu care este prevăzut reactorul. Concentraţia oxigenului din faza gazoasă rezultată este mai mică decît cea din aer. Datele cinetice experimentale arată că în faza gazoasă, care intră în zona de reacţie, concentraţia oxigenului nu trebuie să scadă sub 7,5—10% O_2; creşterea concentraţiei are o influenţă pozitivă, mai ales, în prima etapă a procesului. Numeroase date experimentale arată că impurităţile nu influenţează cinetica procesului, dacă există cantitatea suficientă de oxid de calciu. În ceea ce priveşte influenţa sortului de cromit, s-a constatat că acesta nu are nici o influenţă în cazul cînd procesul are loc peste 1300° K. Granulele de cromit nu trebuie să depăşească 0,07 mm şi trebuie să fie cu atît mai mici, cu cît conţinutul de cromit în şarjă este mai mic. Se afirmă de asemenea, că există o fineţe optimă a dolomitei.

Pentru precizarea modelelor macrocinetice după care se desfăşoară procesul şi a metodei de descriere matematică, sînt necesare cercetări corespunzătoare şi a altor modele hidrodinamice. În special, sînt necesare cercetările care să permită cunoaşterea cineticii şi mecanismului procesului pe o granulă de cromit.

5.3.2.3. Schema procesului tehnologic

Pentru exemplificarea modului de fabricare a bicromatului de sodiu, prin metoda dezagregării cu sodă la temperaturi înalte, se reprezintă schema tehnologică din figura II.5.37. Minereul de crom, dolomita şi soda se sfarmă şi se macină pînă la dimensiunile cerute de desfăşurarea procesului de formare a cromatului. În mod obişnuit, minereul de crom se sfarmă într-un concasor cu fălci şi se macină într-o moară cu bile. Dacă este umed minereul se usucă. Dolomita se macină într-o moară tubulară, iar soda într-o moară cu ciocane. Prin transportoare orizontale şi elevatoare, materialele se transportă şi depozitează fiecare în buncăre separate. Se face apoi cîntărirea şi amestecarea materialelor solide într-un transportor elicoidal. Omogenizarea materialului prezintă firește, o mare importanţă pentru cinetica procesului de formare a cromatului de sodiu. Calcinarea are loc într-un cuptor cilindric rotativ cu o lungime de 40 m şi un diametru de 2 m, montat cu o înclinare de 0,1047 rad. În contracurent cu şarja circulă gazele fierbinţi obţinute prin arderea gazului metan la capătul inferior al cuptorului. Gazele de ardere trebuie să conţină o cantitate de oxigen de aproximativ trei ori mai mare decît cea necesară stoichiometric, calculată în raport cu oxizii de crom şi fier din minereu. Gazele evacuate din cuptor nu trebuie să conţină sub 8% O_2. Gazele de ardere intră în zona de reacţie cu 1300—1400° K şi ies din cuptor cu circa 800° K. Din gazele evacuate se recuperează căldura şi praful şi se folo-

Scanned with OKEN Scanner

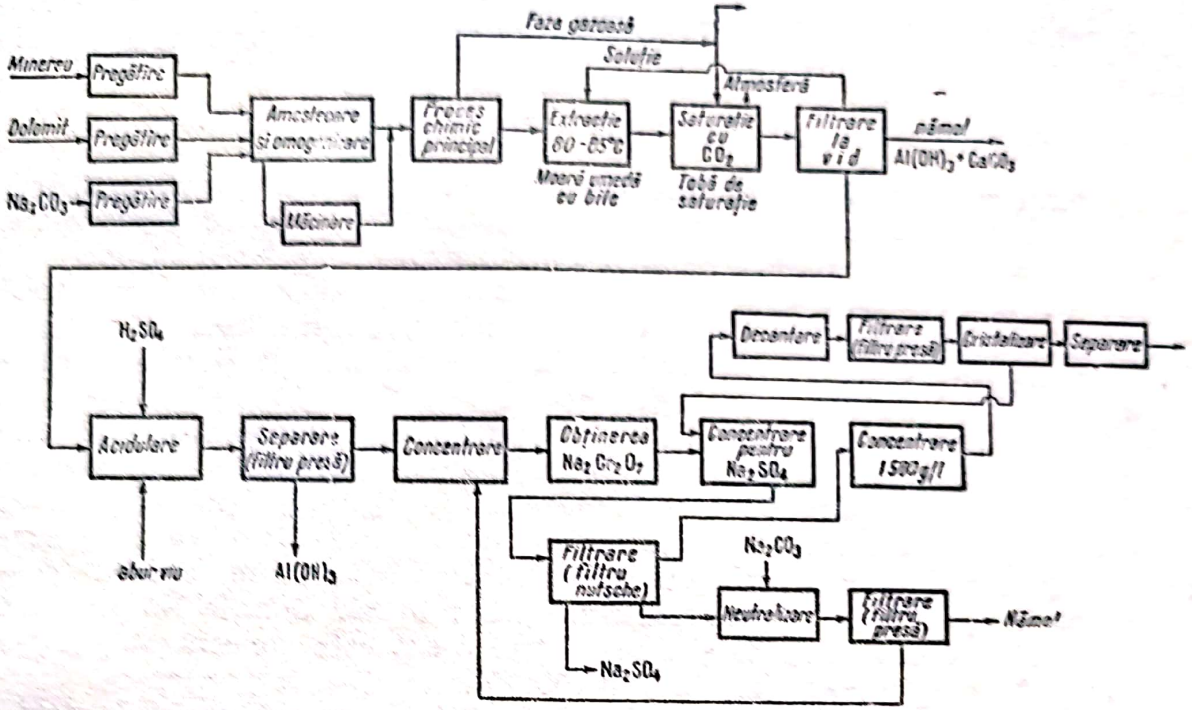


Fig. II.5.37 — Schema procesului tehnologic de obținere a bicromatului de sodiu la temperaturi înalte.

seşte parţial bioxidul de carbon. Gazele cedează căldura într-un cazan de abur, după care trec la circa 500° K într-un filtru electric uscat. O parte din gazele de după filtrele electrice se folosesc pentru carbonatarea unei suspensii rezultate în operaţia de extracţie şi purificare. Cealaltă parte a gazelor este evacuată. Uneori o parte şi din aceste gaze este recirculată prin cuptor pentru ridicarea temperaturii gazelor. Productivitatea medie a cuptorului este de 75 t. şarjă/24 ore. Şarja calcinată iese din cuptor cu 900—1000° K şi cade pe un grătar pentru sortare. Bucăţile mari sînt măcinate pe cînd, cele mici trec direct la dizolvare.

După ieşirea din zona de reacţie materialul se răceşte şi faza lichidă se solidifică. Din reactor ies granule cu diferite mărimi. Compoziţia şi mărimea acestora depind de compoziţia şarjei, condiţiile de desfăşurare a calcinării şi chiar de viteza de răcire. În general materialul solid este alcătuit din următoarele componente principale: soluţia solidă din sistemul $Na_2CrO_4 - CaCrO_4$, combinaţiile corespunzătoare impurităţilor principale, sub forma pură sau a soluţiilor solide şi anume: $2CaO.SiO_2$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$, $2CaO.Fe_2O_3$, $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$. Oxidul de magneziu se găseşte sub forma substanţei pure MgO.

După unele date practice materialul la ieşirea din cuptor conţine 27-31% Na_2CrO_4 şi 1,3-2,1% $CaCrO_4$. Conţinutul total în CrO_3 este de 20-21%. Din această cantitate 75-85% reprezintă cromatul solubil. Dizolvarea are loc într-o soluţie diluată de cromat, realizată la spălarea nămolului de pe filtru, într-o moară cu bile. Suspensia din moară este saturată cu

Scanned with OKEN Scanner

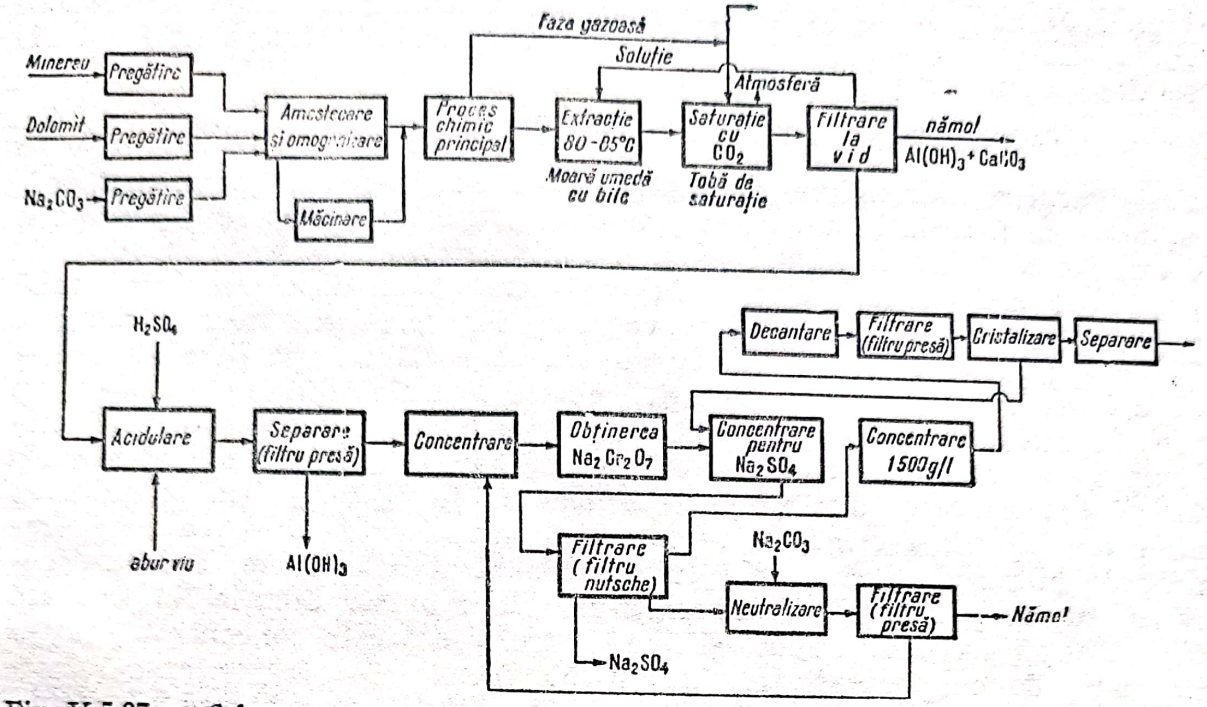


Fig. II.5.37 — Schema procesului tehnologic de obținere a bicromatului de sodiu la temperaturi înalte.

seşte parţial bioxidul de carbon. Gazele cedează căldura într-un cazan de abur, după care trec la circa 500° K într-un filtru electric uscat. O parte din gazele de după filtrele electrice se folosesc pentru carbonatarea unei suspensii rezultate în operaţia de extracţie şi purificare. Cealaltă parte a gazelor este evacuată. Uneori o parte şi din aceste gaze este recirculată prin cuptor pentru ridicarea temperaturii gazelor. Productivitatea medie a cuptorului este de 75 t. şarjă/24 ore. Şarja calcinată iese din cuptor cu 900—1000° K şi cade pe un grătar pentru sortare. Bucăţile mari sînt măcinate pe cînd, cele mici trec direct la dizolvare.

După ieşirea din zona de reacţie materialul se răceşte şi faza lichidă se solidifică. Din reactor ies granule cu diferite mărimi. Compoziţia şi mărimea acestora depind de compoziţia şarjei, condiţiile de desfăşurare a calcinării şi chiar de viteza de răcire. În general materialul solid este alcătuit din următoarele componente principale: soluţia solidă din sistemul Na_2CrO_4—$CaCrO_4$, combinaţiile corespunzătoare impurităţilor principale, sub forma pură sau a soluţiilor solide şi anume: $2CaO.SiO_2$, $5CaO.3Al_2O_3$, $2CaO.Fe_2O_3$, $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$. Oxidul de magneziu se găseşte sub forma substanţei pure MgO.

După unele date practice materialul la ieşirea din cuptor conţine 27-31% Na_2CrO_4 şi 1,3-2,1% $CaCrO_4$. Conţinutul total în CrO_3 este de 20-21%. Din această cantitate 75-85% reprezintă cromatul solubil. Dizolvarea are loc într-o soluţie diluată de cromat, realizată la spălarea nămolului de pe filtru, într-o moară cu bile. Suspensia din moară este saturată cu

bioxid de carbon, în vederea trecerii cromatului de calciu în cromat de sodiu, cît şi a transformării aluminatului de sodiu. Aluminatul de sodiu se descompune după reacţia:

$$CaCrO_4 + 2\,NaAlO_2 + CO_2 + 3H_2O = Na_2CrO_4 + CaCO_3 + 2Al(OH)_3$$

Carbonatul şi hidroxidul de aluminiu rămîn nedizolvate, iar cromatul de sodiu trece în soluţie. În acest proces cromatul de calciu se descompune total, iar aluminatul numai parţial. Carbonatarea suspensiei se face cu gazele de ardere, care circulă în contracurent cu suspensia într-o tobă rotativă. Gazele rezultate sînt evacuate, iar suspensia trece la filtrare. Turta obţinută pe filtrul rotativ cu vid se spală cu apă fierbinte, apele de spălare fiind izolate de soluţie. Aceste ape sînt dirijate în moara cu bile, în care are loc extracţia. Nămolul epuizat este evacuat. Pentru descompunerea completă a aluminatului de sodiu se introduce acid sulfuric în soluţie. Procesul are loc într-un reactor cu agitare, prin încălzire cu abur viu, deoarece creşterea temperaturii favorizează formarea unor granule de hidroxid de aluminiu cu dimensiuni satisfăcătoare. Pentru separarea lor, suspensia se trece printr-un filtru presă. Soluţia limpede are circa 200 g/l cromat de sodiu şi după filtrul presă este concentrată, într-o instalaţie de evaporare, pînă la 700-750 g/l.

Pentru obţinerea bicromatului de sodiu soluţia se tratează cu acid sulfuric pentru realizarea reacţiei:

$$2\,Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Bicromatul şi sulfatul rămîne în soluţie. Procesul de formare a bicromatului are loc în reactoare cu agitare. Deoarece reacţia este exotermă, pentru a se evita creşterea prea mare a temperaturii, soluţia de acid sulfuric se introduce treptat în proces.

Soluţia obţinută în procesul de formare a bicromatului de sodiu este prelucrată mai departe, pentru separarea sulfatului de sodiu şi final, pentru obţinerea bicromatului de sodiu solid. Pentru separarea sulfatului soluţia se concentrează în condiţiile rezultate prin cercetarea, în primul rînd, a echilibrului lichid-solid din sistemul $Na_2Cr_2O_7 - Na_2SO_4 - H_2O$. În general, soluţia se concentrează pînă la 800—850 g/l bicromat, într-o instalaţie de evaporare. În timpul evaporării se separă, alături de sulfatul de sodiu şi o cantitate relativ mică de hidroxid de aluminiu şi fier. Pentru separarea fazei solide se folosesc filtre plane cu vid cu acţiune periodică. Pe un astfel de filtru, sulfatul de sodiu se depune mai repede, formînd stratul inferior şi hidroxizii stratul superior; prin aceasta se poate practic separa sulfatul de sodiu. Stratul cu hidroxizi se tratează cu o soluţie de Na_2CO_3 pentru retransfomarea bicromatului în cromat şi suspensia obţinută se trece printr-un filtru presă. Soluţia de cromat este reîntoarsă în linie. Hidroxizii obţinuţi în filtrul presă se aruncă sau se folosesc. Sulfatul de sodiu se usucă şi constituie un produs auxiliar.

Soluţia de bicromat, rămasă după prima separare a sulfatului de sodiu, este concentrată pînă la 1500 g/l. Soluţia fierbinte şi concentrată se decan-

teză, pentru separarea resturilor de sulfat de sodiu şi hidroxizi, trecînd apoi la cristalizare şi centrifugare, sau în cazul unei deshidratări mai avansate la solidificare în butoaie.

5.3.3. Obţinerea bicromatului prin dezagregarea minereului la temperatură joasă.

Încă în anul 1902 s-a brevetat un procedeu de dezagregare a minereului de crom cu potasă, caustică în prezenţa aerului la 600—700° K. De la această dată, procedeul a fost perfecţionat. Introducerea în industrie este restrînsă. Se foloseşte cu eficienţă economică pentru prelucrarea minereurilor de crom sărace, deoarece asigură un grad mai ridicat de extracţie a cromului din minereu.

Schema procesului tehnologic este reprezentată în figura II.5.38. Minereul de crom se macină în mori cu bile şi apoi este amestecat cu o soluţie

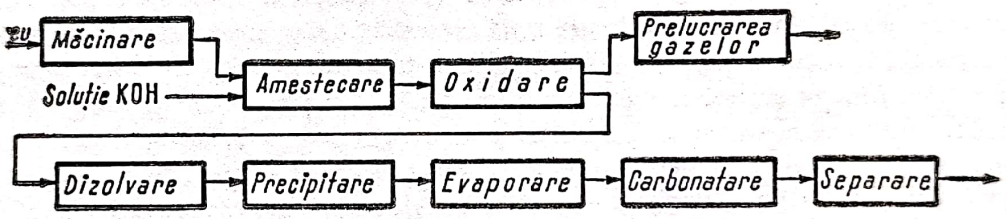


Fig. II.5.38 — Schema procesului tehnologic de obţinere a bicromatului la temperatură joasă.

concentrată de hidroxid de potasiu, într-un rezervor cu agitare, pînă la o consistenţă ridicată. Masa semilichidă obţinută se injectează în cuptor cu aer comprimat. În cuptor masa de reacţie este încălzită direct, prin arderea hidrogenului. Masa de reacţie este injectată în flacără de hidrogen şi particulele de minereu înconjurate cu KOH cad în cuptor. Aerul necesar este introdus prin fante speciale. Are loc formarea topiturii cu cromat de sodiu. Masa topită curge într-un rezervor cu agitare pentru dizolvare. Gazele se purifică, pentru recuperarea prafului şi picăturilor antrenate, prin spălare în turnuri goale sau cu umplutură.

În rezervorul pentru dizolvare se introduce şi o soluţie alcalină diluată. Suspensia obţinută este amestecată cu o soluţie, care conţine cromat, bicromat, carbonat şi bicarbonat de potasiu. Se separă hidroxidul de aluminiu. Suspensia se trece printr-un filtru presă. Soluţia conţine cromat şi carbonat de potasiu; din această soluţie, prin concentrare, se separă cromatul de potasiu solid care se redizolvă şi este transformat în bicromat de potasiu prin carbonatare. Aici precipită bicromatul de potasiu, care se poate separa într-o centrifugă.

Scanned with OKEN Scanner

5.4. TEHNOLOGIA PIGMENŢILOR ANORGANICI

5.4.1. Probleme generale

5.4.1.1. Importanţă economică

Pigmenţii anorganici sînt substanţe minerale colorate, sub forma granulelor solide, insolubile în mediul în care se utilizează. Se mai numesc coloranţi minerali sau culori minerale. Aceste substanţe se folosesc la colorare şi în majoritatea cazurilor, constituie o parte componentă însemnată a materialului care urmează să se coloreze. Pigmenţii sînt substanţe anorganice simple oxizi, sulfuri, sulfaţi, carbonaţi, etc. Numărul lor este extrem de mare şi creşte mereu, deoarece numai în acest fel se poate face faţă diferenţierii tot mai mari din tehnica aplicării peliculelor protectoare.

Principalele domenii de întrebuinţare sînt următoarele: în industria lacurilor şi vopselelor, pentru colorarea cimenturilor şi a altor materiale de construcţie, în industria săpunului, în cosmetică, în ceramică, sticlă; pentru colorare şi ca material de umplutură în fabricarea muşamalelor, pieilor artificiale, linoleum, unor articole tehnice de cauciuc, în industria maselor plastice, industria hîrtiei, fibrelor sintetice. Cele mai mari cantităţi din producţia de coloranţi minerali se folosesc în industria lacurilor şi vopselelor, pentru obţinerea peliculelor de protecţie împotriva coroziunii. În vopsele şi lacuri, pigmentul joacă un rol hotăritor, de aceeaşi importanţă cu cel al liantului. Cantităţi mari de pigmenţi se folosesc şi în industria materialelor de construcţie, ca şi în celelalte ramuri menţionate.

5.4.1.2. Proprietăţi

Proprietăţile pigmenţilor sînt legate de condiţiile pe care aceştia trebuie să le îndeplinească: să aibă putere mare de acoperire, să fie rezistenţi la lumină, la apă, la agenţi chimici, la temperatură, intemperii, să aibă putere mare de colorare, să aibă un grad înalt de dispersie, etc. Aceste condiţii impun, în afara proprietăţilor chimice în special anumite proprietăţi fizice. Un rol important îl au proprietăţile optice şi structura fizică a pigmentului.

La utilizarea pigmenţilor se ţine seama de faptul că prin încorporarea pigmentului într-o masă omogenă şi transparentă, lumina incidentă este reflectată difuz pe suprafeţele limită dintre particulele de pigment şi liant, în cazul cînd indicii de refracţie ai celor două substanţe sînt diferiţi. În cazul cînd indicele de refracţie al particulelor de pigment este mai mare decît al liantului, reflexia difuză asigură opacitatea vopselii. Cu cît diferenţa dintre cei doi indici de refracţie este mai mare, cu atît opacitatea este mai mare, dacă celelalte condiţii sînt egale. Acest caz este realizat la toate vopselele şi straturile de acoperire, precum şi la masele de tot felul, care sînt făcute opace prin încorporarea de pigmenţi anorganici. Cazul

Scanned with OKEN Scanner

în care indicele de refracţie al pigmentului este mai mic, decît cel al liantului, este de importanţă tehnică secundară. Cînd indicii de refracţie sînt egali, liantul rămîne transparent. Dacă este încorporat un pigment colorat şi acesta are acelaşi indice de refracţie ca şi mediul, acesta din urmă apare colorat, însă rămîne transparent.

Asupra reflexiei difuze are influenţă şi difracţia, care este funcţie de mărimea particulelor. Aşa de exemplu, dacă mărimea particulelor este mult sub valoarea 0,3μ lumina nu mai e refractată şi nici difractată pe suprafaţa dintre granulă şi liant, astfel că vopseaua rămîne transparentă. Un efect similar se obţine în cazul particulelor cu peste 40μ, datorită micşorării suprafeţei totale a granulelor de pigment.

Mărimea granulelor de pigment influenţează în mod hotărîtor şi structura fizică a materialelor colorate. Dacă granulele au dimensiuni mari, acestea formează asperităţi şi fac să slăbească luciul vopselei, ca şi coeziunea întregului sistem. Dacă granulele au dimensiuni prea mici, influenţa pigmentului încorporat asupra proprietăţilor mecanice ale ansamblului devine mereu mai mică. Granulaţia cea mai potrivită se stabileşte practic de la caz la caz. Forma şi structura suprafeţei granulelor au şi ele o influenţă însemnată asupra proprietăţilor mecanice. Ca şi în cazul precedent, această influenţă poate fi modificată de la caz la caz.

În mod obişnuit se cere pigmentului anorganic să fie indiferent din punct de vedere chimic; cu cît pigmentul este mai inactiv chimic, cu atît domeniul de aplicaţie este mai larg.

Aprecierea obiectivă a proprietăţilor pigmenţilor se face astăzi prin metode speciale de încercare. Dintre acestea, de exemplu, fac parte metodele pentru măsurarea intensităţii culorii, pentru stabilirea puterii de acoperire (numărul de metri pătraţi care pot fi vopsiţi uniform cu un litru de vopsea preparată în anumite condiţii), determinarea dimensiunilor granulelor de pigment. În fabricile moderne controlul calităţii pigmenţilor, prin astfel de metode, capătă o importanţă deosebită.

5.4.1.3. Metode generale de fabricaţie

Metodele de fabricaţie ale pigmenţilor pot fi împărţite în două grupe mari: metode pentru obţinerea directă a pigmentului din materiile prime prin prelucrări mecanice şi metode care implică procese chimice. Acestea din urmă, la rîndul lor, pot fi împărţite în următoarele grupe: metode bazate pe procesul chimic tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni, metode bazate pe obţinerea pigmenţilor în topitură şi metode diverse.

Metodele bazate pe procesul chimic tip amestecare moleculară-reacţie-formare şi creştere de germeni pot fi împărţite, după starea de agregare a masei de reacţie iniţială, în metode care folosesc faza lichidă şi metode care folosesc faza gazoasă.

Scanned with OKEN Scanner

Metodele care folosesc faza lichidă se împart, la rîndul lor, în metode fără și metode cu prelucrarea ulterioară a materialului solid obținut. Metodele care folosesc faza lichidă și nu implică prelucrarea ulterioară a solidului, sînt destul de frecvent folosite. Prin aceste metode se obțin, de exemplu, pigmenții: albul de barit, prin contactul soluțiilor lichide de clorură de bariu și sulfat de sodiu, galbenul de crom prin contactul soluțiilor de cromat de sodiu și acetat de plumb, oranjul de cadmiu prin contactul soluțiilor de sulfat de cadmiu și sulfură de sodiu, etc. În toate aceste cazuri, prin creșterea germenilor se pot obține direct granulele necesare de pigment. Problema principală în tehnologia unui pigment este de această dată, dirijarea procesului în vederea obținerii dimensiunilor necesare pentru calitatea dată a pigmentului. Diferitele aspecte ale acestei probleme au fost tratate în cadrul tratării procesului chimic tip amestecare moleculară-reacție-formare și creștere de germeni. Procesul tehnologic va conține etapele: prepararea fazelor reactant, realizarea procesului chimic, separarea fazei solide, uscarea și eventual măcinarea și sortarea granulelor după mărime.

Metodele cu prelucrarea ulterioară a fazei solide obținute, sînt și ele destul de răspîndite După astfel de metode se obțin pigmenții: litoponul, albul de titan, etc. De această dată în procesul chimic menționat, nu se pot obține granulele de dimensiunile sau de nuanța necesară. Proprietățile specifice colorantului se obțin printr-o metodă specială. Există trei tipuri principale de astfel de metode și anume: încălzirea uscată, încălzirea cu fondanți și încălzirea cu apă la presiune. Așa de exemplu, prin contactul soluțiilor de clorură de zinc și carbonat de sodiu se obțin cristalele unui carbonat bazic de zinc. După separare, acesta este transformat în oxid de zinc prin încălzire la 670 °K. Pigmentul sub numele de alb de zinc se obține prin încălzire, mai departe, la circa 1000—1 100 °K. Prin intermediul temperaturii și timpului se acționează asupra mărimii cristalelor.

Celelalte metode menționate pentru fabricarea pigmenților sînt mai puțin folosite. Fabricarea albului de zinc prin arderea vaporilor de zinc în aer, constituie un exemplu de metode care folosesc faza gazoasă. Fabricarea ultramarinului constituie un exemplu de metode bazate pe obținerea pigmenților în topitură; obținerea verdelui de oxid de crom prin reducerea bicromatului cu vapori de sulf, obținerea miniului prin oxidarea litargei cu aer, sînt exemple asupra metodelor diverse de obținere a pigmenților.

5.4.2. Tehnologii concrete din domeniul pigmenților

5.4.2.1. Pigmenții anorganici mai importanți

Principalii pigmenți anorganici naturali și artificiali sînt indicați în tabelul II. 5.1.

Pigmenții albi au importanța cea mai mare. Pigmenții naturali au astăzi o importanță mult mai redusă ca în trecut. Tehnologiile pigmenților artificiali sînt bazate pe metodele generale de fabricație menționate mai sus. Pentru concretizare se tratează totuși, în cele ce urmează tehnologia albului de titan, litopanului și galbenului de crom.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II.5.1.

Nr. crt.	Denumirea pigmentului	Compoziția
	***A.* Pigmenți albi naturali**	
1.	Cretă	$CaCO_3$
2.	Ghips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
3.	Barită	$BaSO_4$
	***B.* Pigmenți coloraţi naturali**	
4.	Ocru galben	$Fe_2O_3 \cdot 3H_2O + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
5.	Ocru roşu	$Fe_2O_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
	***C.* Pigmenți albi artificiali**	
6.	Alb de zinc	ZnO
7.	Alb de titan	TiO_2
8.	Alb fix	$BaSO_4$
9.	Alb de plumb	$PbCO_3 + 2PbCO_3Pb(OH)_2$
10.	Litopon	$ZnS + BaSO_4$
	***D.* Pigmenți coloraţi artificiali**	
11.	Galben de crom	$PbCrO_4 + PbSO_4$
12.	Galben de zinc	$ZnCrO_4$
13.	Galben de cadmiu	CdS
14.	Oxid galben de fier	$Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$
15.	Albastru de fier	$[Fe(CN)_6]_3Fe_4$
16.	Ultramarin	Silicat de Al, Na cu sulf.
17.	Verde de crom	Cr_2O_3
18.	Miniu de plumb	Pb_3O_4
19.	Negru de fier	Fe_3O_4
20.	Albastru de cobalt	$CoAl_2O_4$
21.	Oranj de cadmiu	CdS

5.4.2.2. Tehnologia albului de titan

Albul de titan este unul dintre cei mai importanți pigmenți anorganici. Producţia mondială a depăşit un milion tone încă în anul 1961. Pigmentul este format din bioxid de titan. Pe lîngă acesta, tot sub numele de alb de titan, sînt şi alte produse care sînt fie amestecuri de bioxid de titan cu alb fix, cu talc, etc. fie amestecuri obţinute special ca de exemplu bioxid de titan şi sulfat de bariu, bioxid de titan şi sulfat de calciu, etc. Bioxidul de titan cristalizează în trei modificaţii: anatas, larookit şi rutil. Pigmentul de cea mai bună calitate este cel corespunzător rutilului, intensitatea culorii şi puterea de acoperire fiind superioare.

Pentru obţinerea bioxidului de titan se face apel la mineralele cu titan. Se cunosc peste 60 de minerale ce conţin titan sub formă de bioxid. Cele mai răspîndite şi folosite sînt ilmenitul, care este în principal un titanat

Scanned with OKEN Scanner

de fier şi sfenul care este un silicat de titan şi calciu. Cea mai importantă materie primă este ilmenitul sub formă de rocă masivă sau sub formă de nisipuri. Ilmenitul nu se întîlneşte sub formă pură $FeTiO_3$, conţinînd obişnuit ca impurităţi oxizi metalici, ca de exemplu: 43,3% TiO_2, 33,9% FeO, 12,9% Fe_2O_3, 3,5% SiO_2, 1,8% Al_2O_3, 1,6% MgO, 0,35% MnO, 0,2% CaO, 0,4% V_2O_5, 0,08% CaO.

Bioxidul de titan se fabrică după două metode şi anume: transformarea titanului din minereu în sulfat sau în tetraclorură şi transformarea compusului respectiv în bioxid de titan. În figura II.5.39, este reprezen-

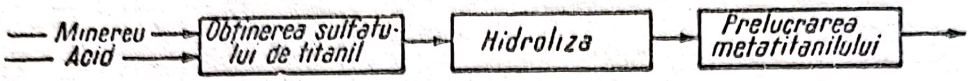


Fig. II.5.39 — Schema procesului tehnologic de obţinere a bioxidului de titan prin intermediul acidului sulfuric.

tată schema procesului tehnologic de obţinere a bioxidului de titan prin intermediul sulfatului. Minereul se macină, se usucă şi apoi este tratat cu acid sulfuric concentrat. În sistemul $TiO_2—SO_3.H_2O$ se pot forma 5 sulfaţi anhidri şi 13 hidrataţi. Dintre aceştia cel mai stabil este sulfatul de titanil. De aceea se consideră că reacţia principală, în procesul de dezagregare a minereului în acid sulfuric, este de forma:

$$FeTiO_3 + 2H_2SO_4 = TiOSO_4 + FeSO_4 + 2H_2O$$

Sulfatul de titanil este solubil şi ca urmare, granula iniţială se consumă, transformîndu-se final în particule separate conţinînd insolubilele.

Într-un reactor cu agitare se realizează contactul dintre minereul măcinat şi 92—94% H_2SO_4, după care masa de reacţie se încălzeşte direct cu vapori de apă.

După terminarea reacţiilor se introduce apă pentru o separare distinctă între particulele solide rămase şi soluţia formată în principal din sulfaţii de titanil şi fier. În acelaşi timp, pentru a evita hidroliza sulfatului feric în etapa următoare, se transformă fierul trivalent în bivalent introducîndu-se fier metalic. Soluţia clară de sulfaţi se obţine apoi prin decantare sau filtrare. Din această soluţie, în conformitate cu datele diagramei de cristalizare în sistemul $TiOSO_4—FeSO_4—H_2O$, se separă parţial sulfatul feros, care se separă prin filtrare. Soluţia trece mai departe în procesul de obţinere al acidului metatitanic, prin hidroliza sulfatului de titanil.

Hidroliza are loc prin fierberea soluţiei în prezenţa amorsei, cînd în faza solidă se separă hidratul bioxidului de titan, numit şi acid metatitanic. Reacţia corespunzătoare este de forma:

$$TiOSO_4 + 2H_2O = TiO_2 \cdot H_2O + H_2SO_4$$

Separarea germenilor fazei solide are un rol important asupra calităţii pigmentului. Amorsa introdusă iniţial favorizează o bună separare. Faza solidă obţinută în procesul de hidroliză se separă de soluţie prin filtrare,

Scanned with OKEN Scanner

însoţită de o bună spălare. Turta de metatitanat se prelucrează. Obişnuit, prelucrarea constă în uscare, calcinare, măcinare şi sortare. Calcinarea se face frecvent în cuptoare rotative la 1200—1400° K în atmosfera oxidantă; se elimină ultimele resturi de acid sulfuric şi se obţine mărimea dorită a granulelor de pigment. Înainte de calcinare se adaugă anumite substanţe, ca de exemplu, mici cantităţi de sulfat de potasiu, pentru a se obţine o îmbunătăţire a proprietăţilor pigmentului. În general, se folosesc ca acceleratori sulfaţii alcalini şi sulfatul de aluminiu.

În metoda de fabricare a bioxidului de titan prin intermediul tetraclorurii de titan, se obţine acest compus, în primul rînd, prin clorurarea minereului la temperaturi ridicate de aproximativ 1000° K. Mai departe, tetraclorura de titan este hidrolizată şi metatitanatul separat este prelucrat ca şi în metoda precedentă. Metatitanatul de calitate mai bună se obţine prin efectuarea hidrolizei în fază gazoasă.

5.4.2.3. Tehnologia litoponului

Prin litopon se înţelege, în primul rînd, amestecul echimolecular de sulfură de zinc şi de sulfat de bariu, adică amestecul cu 29% ZnS şi 71% $BaSO_4$. Numele de litopon se dă însă şi amestecurilor cu cantităţi mai mici sau mai mari de ZnS. Litoponul este un pigment cu multe utilizări şi de aceea se fabrică în cantităţi însemnate.

Pentru fabricarea litoponului se pleacă de la două materii prime şi anume baritina şi zincul. Baritina este transformată în soluţie pură de sulfură de bariu, iar zincul în soluţie pură de sulfat de zinc. Reducerea baritinei şi obţinerea sulfurii de bariu este, de fapt, un proces tehnologic distinct, nelegat direct de fabricarea litoponului; acest proces tehnologic stă la baza fabricării sărurilor de bariu. O situaţie similară are procesul tehnologic de obţinere a sulfatului de zinc. Aşa dar, fabricarea propriu-zisă a litoponului, începe de la fazele reactant: soluţia de sulfură de bariu şi soluţia de sulfat de zinc. Aceste soluţii trebuie să fie cît mai pure, deoarece prezenţa impurităţilor influenţează negativ calitatea pigmentului. Schema procesului tehnologic de obţinere a litoponului este reprezentată în figura II.5.40.

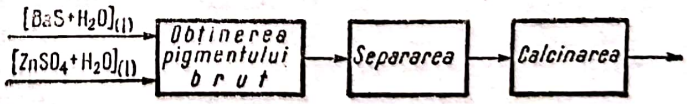


Fig. II.5.40 — Schema procesului tehnologic de obţinere a litoponului.

Cele două faze reactant lichide curg într-un reactor cu agitare; aici are loc formarea germenilor pigmentului brut. Soluţia de sulfat de zinc are 300—350 g $ZnSO_4$/l şi cea de sulfură de bariu 140—150 g BaS/l. Se formează litoponul conform ecuaţiei:

$$Zn\,SO_4 + BaS \rightarrow \underbrace{BaSO_4 + ZnS}_{\text{litopon}} + 24\ kcal$$

Faza solidă formată se separă de soluţia lichidă prin filtrare, în filtre rotative cu vacuum şi se spală pentru a fi obţinut cît mai pur. Pigmentul brut este apoi uscat; urmează o prelucrare specială pentru a se forma pigmentul propriu-zis.

Pigmentul uscat este calcinat într-un cuptor rotativ, pentru eliminarea apei şi pentru modificarea dimensiunilor granulelor. Principalele modificări sînt cele ale sulfurii de zinc. Îndată ce granulele au ajuns la dimensiunea necesară, se răcesc cu o anumită viteză; obişnuit răcirea se face prin scufundarea pigmentului încă incandescent în apă. Printr-o astfel de răcire nu se modifică dimensiunile granulelor obţinute prin calcinare.

În etapa de obţinere a pigmentului brut se introduc diferite substanţe, care influenţează calitatea pigmentului. Aşa de exemplu un adaus de sticlă solubilă conferă pigmentului o fineţe avansată, un adaos de sare de magneziu reduce consumul de ulei al pigmentului. În cazul rămînerii unor impurităţi în fazele reactant menţionate, acestea influenţează calitatea pigmentului. Există o serie de diferenţe caracteristice diverselor impurităţi.

5.4.2.4. Tehnologia galbenului de crom

Galbenul de crom este cromatul de plumb, sau amestecurile izomorfe ale acestuia cu sulfatul de plumb. Culoarea pigmentului variază de la culoarea lămîiei pînă la galben închis, funcţie de cantitatea de cromat de plumb. Deoarece, schimbarea cu numai 10% a cantităţii de cromat duce la o modificare sensibilă a nuanţei, se pot obţine numeroase varietăţi de galben de crom.

Galbenul de crom poate fi obţinut din următoarele faze reactant: soluţie de acetat de plumb şi o soluţie formată din bicromat de potasiu şi acid sulfuric. Reacţia principală se reprezintă prin ecuaţia:

$$4Pb(CH_3-COO)_2 + K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4 + H_2O =$$
$$= 2(PbCrO_4 \cdot PbSO_4) + 2CH_3 - COOK + 6CH_3 - COOH$$

Proporţia dintre cele două faze reactant variază în funcţie de varietatea pigmentului.

Procesul tehnologic de obţinere a galbenului de crom constă în prepararea soluţiei de acetat de plumb, prepararea soluţiei de bicromat şi acid sulfuric, procesul principal cu formarea pigmentului solid, filtrare, spălare şi uscare. Într-un reactor cu agitare se introduce litargă măcinată şi o soluţie de acid acetic. Soluţia de acetat de plumb obţinută se decantează de impurităţile existente ca suspensie. Într-un rezervor cu agitaţie se formează cealaltă fază reactant prin amestecarea bicromatului şi acidului sulfuric. Într-un reactor cu agitare se face contactul dintre fazele reactant obţinute. Faza solidă nou formată este pigmentul, care se separă prin filtrare. Rezultă pigmentul propriu-zis; calităţile lui depind de modul în care se realizează acest proces. După separare şi spălare, pigmentul este uscat. Final, materialul se macină, se sortează şi se ambalează.

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

Lucrări generale

1. Belenkii, F. E., Riskini, V. I. *Himiia i tehnologia pigmentov.* Goshimizdat, Leningrad, 1960.
2. Calistru, C., Leonte C., Curievici, I. *Tehnologii moderne în industria acidului sulfuric și sărurilor.* C.D.I.C.P. București, 1965.
3. Othmer, K. *Encyclopedia of Chemical Technology.* vol. II, John Wiley and Sons, London, 1963.
4. Pozin, M. E. *Tehnologiia mineralnîh solei.* Goshimizdat, Moskva, 1961.
5. *** „Ullmans Encyclopädie der technischen Chemie" Urban and Schwarzenberg, Berlin.
6. Wasserman, I. M. *Proizvodstvo mineralnîh solei.* Goshimizdat, Moskva, 1954.
7. Winnacker, K., Küchler, L. *Tehnologie chimică anorganică.* vol. I și II. Editura tehnică, București, 1962.

Publicații periodice

1. Antal, J., Bendczik, K. „Magyar kémikusok Lapja." 1969, **9**, pg. 458.
2. Bessmertnyi, S. K., Grishenko, L. V. „Him. Prom." 1966, vol. 62, **4**, pg. 306.
3. Bretsznaider, S. „Przemysl Chemiczny." 1964, vol. 43, **11**, pg. 620.
4. Garside J., Mullin, J. W. „Tr. of the Inst. of. Chem. Eng. 1968, vol 46, **1**, pg. T. 11.
5. Gutowski, Z. „Chemik." 1969, vol. 22, **5**, pg. 166.
6. Kaczmarek, T. „Przemysl Chemiczny." 1968, vol. 47, **10**, pg. 613.
7. Kunin, V. T., Cirkov, I. S. „Iz. vîs. ne. zv. him. i him. tehn." 1968, vol. 11, **9**, pg. 1044.
8. Kunin, V. T., Kirillov, I. P. „Iz. vîs. ne. zv. him. i. him. tehn." 1969, vol 12, **6**, pg. 784.
9. Potop, P., Marcus, D. „Revista de Chimie." 1962, **8**, pg. 458.
10. Scherzberg, H. „Chemiky Prümysl." 1968, vol. 18. **11/12**, pg. 628.
11. Schmutzler, G. „Chemische Technik." 1965, v 1. 17, **12**, pg. 720.
12. Schroder, R., Hoffmann, K. „Chem. Ing. Techn." 1970, vol. 42, **1**, pg. 38.
13. Synoviec, J. „Przemysl Chemiczny." 1966, vol. 45, **3**, pg. 155.

Scanned with OKEN Scanner

Coli de tipar: 39,25

Intreprinderea Poligrafică Cluj
Str. Brassai 5—7
Republica Socialistă România
Comanda nr. 518/971—5007

Scanned with OKEN Scanner